



**UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

Departamento de Química Orgánica

**SÍNTESIS Y ESTUDIO DE TRIFENILENOS DE CONJUGACIÓN  
EXTENDIDA CON PROPIEDADES MESOMÓRFICAS**

**MARÍA DEL CARMEN ROMERO CASTRO**

Santiago de Compostela

Febrero 2008



UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA  
FACULTAD DE QUÍMICA  
*DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA*

**SÍNTESIS Y ESTUDIO DE TRIFENILENOS DE CONJUGACIÓN  
EXTENDIDA CON PROPIEDADES MESOMÓRFICAS**

Memoria que, para optar al grado de Doctora en  
Química Orgánica por la Universidad de Santiago  
de Compostela, presenta

**María del Carmen Romero Castro**

Santiago de Compostela, Febrero 2008





D. ENRIQUE GUITIÁN RIVERA, CATEDRÁTICO DE QUÍMICA ORGÁNICA, DÑA. M<sup>a</sup> DOLORES PÉREZ MEIRÁS, PROFESORA TITULAR Y D. DIEGO PEÑA GIL, INVESTIGADOR RAMÓN Y CAJAL DEL DEPARTAMENTO DE QUÍMICA ORGÁNICA DE LA UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA,

**CERTIFICAN:** Que la memoria adjunta, titulada “**Síntesis y estudio de trifenilenos de conjugación extendida con propiedades mesomórficas**” que, para optar al título de Doctora en Química, presenta Dña. María del Carmen Romero Castro, ha sido realizada bajo su dirección en los laboratorios del Departamento de Química Orgánica y considerando que constituye trabajo de Tesis Doctoral, autorizan su presentación en la Universidad de Santiago de Compostela.

Y para que así conste, expiden y firman el presente certificado en Santiago de Compostela, a 11 de Enero de 2008

Fdo.: Enrique Guitián Rivera

Fdo.: Dolores Pérez Meirás

Fdo.: Diego Peña Gil



*A mi familia*

*A Javier*



## AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, quiero agradecer al prof. Enrique Guitián, a la prof. Dolores Pérez y al Dr. Diego Peña, directores de este trabajo, la oportunidad de haber realizado este trabajo de tesis doctoral.

Quiero agradecer especialmente al Dr. Diego Peña el interés que me ha demostrado día a día en el laboratorio, sus consejos a nivel científico, y por sus muchos ánimos y apoyo.

También quisiera agradecer a mis compañeros de laboratorio las horas compartidas y sobre todo los buenos momentos, especialmente a Bea, Jorge, Iago y Álex. También a Vicky, Jose Manuel y Sandra. A Alba por sus ánimos.

A mis compañeros del departamento por vuestro interés durante estos últimos meses. A Lucía por estar siempre dispuesta a escucharme. A mi hermana, María José, por todo el apoyo que me has dado y tus consejos. A Cristina y Miguel, por nuestras sobremesas llenas de risas.

Gracias a Mencha y Ramón, por su diligencia en la realización de los experimentos de RMN. Sobre todo a Mencha, que siempre ha estado ahí para darme buenos consejos.

Al profesor José Luis Serrano de la Universidad de Zaragoza, por haberme acogido en su grupo de investigación durante un breve periodo de tiempo, durante el cual he aprendido mucho sobre cristales líquidos. A la Dra. Ana Omenat, por su amabilidad y por haberme enseñado a estudiar mis compuestos con diferentes técnicas y por su ayuda en la interpretación de los datos. Igualmente, agradezco a Joaquín Barberá su tiempo y sus enseñanzas sobre la difracción de rayos X. A Bárbara, por la medida de los DSC. A Emma Cavero, por haberme ayudado con la medida de las fluorescencias, a pesar de que estabas ocupada escribiendo la tesis, y también por tu colaboración posterior. A Paco Vera, por tu ayuda con las medidas de dicroísmo circular. Y, por supuesto, a todos los chicos del grupo por haberme tratado tan bien y por vuestra simpatía, durante mi breve estancia en Zaragoza y en la escuela de materiales: a Sofía, Jesús, Unzu, Pablo, Jorge, Ana, Ana F,....os deseo mucha suerte a todos.

A Eugenio Vázquez, por las primeras medidas de fluorescencia. Al profesor Manuel Mosquera, por enseñarme a manejar el fluorímetro y por sus explicaciones. A Soledad García, por su ayuda en la medida de osmometría. Gracias también al profesor Attilio Golemme y a Roberto Termine, por las medidas de fotoconductividad.

A mi familia, por apoyarme durante estos seis años de tesis doctoral, por vuestra comprensión y por haber procurado lo mejor para mí. A Javier, por tu paciencia infinita y por haberme alentado a seguir adelante con la tesis.

A todos los que habéis hecho que esta tesis sea posible, en mayor o menor medida, muchas gracias.

Al Ministerio de Educación y Ciencia, por la concesión de una beca FPU, mediante la cual ha sido posible realizar este trabajo.

## ABREVIATURAS

Bibl.	Bibliografía
c	Cuadruplete
°C	Grados centígrados
ccf	Cromatografía en capa fina
Col	Mesofase columnar
Cr	Cristal
d	Doblete
$\delta$	Desplazamiento químico expresado en ppm
dba	Dibencilidenacetona
dcpe	1,2-Bis(diciclohexilfosfino)etano
ddd	Doble doblete de dobletes
dd	Doble doblete
dt	Doble triplete
DDQ	2,3-Dicloro-5,6-diciano- <i>p</i> -benzoquinona
DEPT	Incremento no distorsionado por transferencia de polarización
DMAD	Acetilendicarboxilato de dimetilo
DMF	<i>N,N</i> -Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
dppe	1,2-Bis(difenilfosfino)etano
dppf	1,1'-Bis(difenilfosfino)ferroceno
DSC	Calorimetría Diferencial de Barrido ( <i>Differential Scanning Calorimetry</i> )
DRX	Difracción de rayos X
E	Electrófilo
EM	Espectro de masas
Et	Etilo
FAB	Ionización por bombardeo con átomos rápidos
FFEM	<i>Freeze Fracture Electron Microscopy</i>
FT	Transformada de Fourier
FVP	Pirólisis a alto vacío ( <i>Flash Vacuum Pyrolysis</i> )
$\Phi$	Rendimiento cuántico
GAE	Grupo atractor de electrones
h	Hora, hexagonal
HMDS	1,1,1,3,3,3-Hexametildisilazano
HOMO	Orbital molecular ocupado de mayor energía
HPAs	Hidrocarburos Policíclicos Aromáticos
Hz	Hertzio
I	Líquido isótropo
IQ	Ionización Química
IR	Infrarrojo
<i>J</i>	Constante de acoplamiento expresada en Hz
LCD	Dispositivo de Cristal Líquido ( <i>Liquid Crystal Display</i> )
LUMO	Orbital molecular desocupado de menor energía

$\lambda$	Longitud de onda
m	Multiplete
M	Molaridad, sentido de giro <i>Minus</i> en helicenos
MALDI	Desorción láser asistida por matriz
min	Minuto
MHz	Megahertzios
$m/z$	Relación masa/carga
NBS	<i>N</i> -Bromosuccinimida
<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -Butilitio
nOe	Efecto nuclear Overhauser
Nu	Nucleófilo
o	Orto
OFET	Transistor Orgánico de Efecto de Campo
OLED	Diodo Orgánico Emisor de Luz
OP	Óxido de propileno
OTf	Trifluorometanosulfonato (triflato)
P	Sentido de giro <i>Plus</i> en helicenos
p	Para, plástica
pág.	Página
p.f.	Punto de fusión
POM	Microscopía Óptica con Luz Polarizada ( <i>Polarized Optical Microscopy</i> )
ppm	Partes por millón
Pr	Propilo
PR-TRMC	<i>Pulse Radiolysis Time-Resolved Microwave Conductivity technique</i>
<i>p</i> -TsOH	Ácido paratoluensulfónico
Py	Piridina
q	Quintuplete
r	Rectangular
$R_f$	Factor de retención
RMN	Resonancia magnética nuclear
s	Singlete
t	Triplete
t.a.	Temperatura ambiente
TBAF	Fluoruro de tetrabutilamonio
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
Tf	Trifluorometanosulfonilo
Tf <sub>2</sub> O	Anhídrido trifluorometanosulfónico
TFT	<i>Thin Film Transistor</i>
TGA	Análisis Termogravimétrico ( <i>Thermogravimetric Analysis</i> )
THF	Tetrahidrofurano
TMEDA	N,N,N',N'-Tetrametiletilendiamina
TMS	Trimetilsililo, tetrametilsilano
TOF	Tiempo de vuelo ( <i>Time of Flight</i> )
UV/Vis	Ultravioleta/Visible
VPO	Osmometría de Presión de Vapor ( <i>Vapor Pressure Osmometry</i> )



## ÍNDICE

<b>INTRODUCCIÓN</b>	1
<b>PARTE TEÓRICA</b>	5
1. QUÍMICA DE ARINOS	7
1.1. ESTRUCTURA DEL BENCIÑO	7
1.2. MÉTODOS DE GENERACIÓN	8
1.3. REACTIVIDAD DEL BENCIÑO	11
1.3.1. Adición de nucleófilos	11
1.3.2. Inserción de arinos en enlaces $\sigma$	12
1.3.3. Reacciones de cicloadición	16
1.3.3.1. Adiciones 1,3-dipolares	16
1.3.3.2. Cicloadiciones [4+2]	17
1.3.3.3. Cicloadiciones [2+2]	18
1.3.3.4. Cicloadiciones [2+2+2]	19
1.4. QUÍMICA ORGANOMETÁLICA DE ARINOS	20
1.4.1. Complejos de arinos con metales de transición	20
1.4.2. Cicloadiciones [2+2+2] de arinos catalizadas por metales de transición	25
1.4.2.1. Reacciones de cicloadición [2+2+2] de arinos policíclicos catalizadas por Pd(0)	31
1.4.3. Participación de arinos en otras reacciones catalizadas por metales de transición	35
2. HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	41
2.1. INTRODUCCIÓN	41
2.2. SÍNTESIS DE HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	44
2.2.1. Cicloadiciones tipo Diels-Alder	44
2.2.2. Ciclodeshidrogenaciones	45
2.2.2.1. Reacción de Scholl	45
2.2.2.2. Fotociclaciones	46
2.2.2.3. Termólisis (Flash Vacuum Pyrolysis, FVP)	48
2.2.3. Ciclodeshidrataciones	49
2.2.4. Acoplamientos biarílicos	49
2.2.5. Cicloadición de alquinos catalizada por cobalto	50
2.2.6. Cicloadición [2+2+2] de arinos catalizada por Pd(0)	51
2.3. PROPIEDADES DE LOS HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS	52
2.4. APLICACIONES DE LOS HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EN LA CIENCIA DE MATERIALES	59
<b>OBJETIVOS</b>	65
<b>TRABAJO REALIZADO</b>	69
4.1. SÍNTESIS DE PRECURSORES DE ARINOS DERIVADOS DEL TRIFENILENO	71

4.1.1. Síntesis de los precursores del 1,2-dideshidrotrifenileno ( <b>198</b> ) y el 2,3-dideshidrotrifenileno ( <b>202a</b> )	72
4.1.1.1. Intento de síntesis del 2-trifluorometanosulfonato de 1-(trimetilsilil)trifenileno ( <b>199</b> ) vía el 1-bromo-2-trifenileno ( <b>209</b> ) [Ruta a]	75
4.1.1.2. Síntesis del 1-trifluorometanosulfonato de 2-(trimetilsilil)trifenileno ( <b>200</b> ) vía el 2-bromo-1-trifenileno ( <b>210</b> ) [Ruta b]	79
4.1.1.3. Síntesis del 2-trifluorometanosulfonato de 3-(trimetilsilil)trifenileno ( <b>201a</b> )	83
4.1.2. Síntesis de los precursores de 2,3-dideshidrotrifenilenos funcionalizados ( <b>202b-d</b> )	87
4.1.2.1. Intento de síntesis del 6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-3-bromo-2-trifenileno ( <b>211b</b> ) vía anelación de Robinson y ciclodeshidrogenación intramolecular	88
4.1.2.2. Síntesis del 6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-3-bromo-2-trifenileno ( <b>211b</b> ) vía doble acoplamiento de Suzuki y ciclodeshidrogenación intramolecular: acceso al 2-trifluorometanosulfonato de 6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-3-(trimetilsilil)trifenileno ( <b>201b</b> )	91
4.1.2.3. Síntesis de los 6,7,10,11-tetrakis(alcoxi)-3-bromo-2-trifenilenos <b>211b-d</b> vía ciclación oxidante intermolecular: acceso a los 2-trifluorometanosulfonatos de 6,7,10,11-tetrakis(alcoxi)-3-(trimetilsilil)trifenilenos <b>202c-d</b>	100
4.1.2.3.1. Síntesis de los 6,7,10,11-tetrakis(alcoxi)-3-bromo-2-trifenilenos ( <b>211b-d</b> )	100
4.1.2.3.2. Síntesis del 2-trifluorometanosulfonato de 6,7,10,11-tetrakis(metoxi)-3-(trimetilsilil)trifenileno ( <b>201c</b> ) y del 2-trifluorometanosulfonato de 6,7,10,11-tetrakis(dodeciloxi)-3-(trimetilsilil)trifenileno ( <b>201d</b> )	105
4.2. ESTUDIO DE REACCIONES DE CICLOADICIÓN [2+2+2] DE DIDESHIDROTRIFENILENOS CATALIZADAS POR Pd(0)	108
4.2.1. Estudio de la participación del 1,2-dideshidrotrifenileno ( <b>198</b> ) en reacciones de cicloadición [2+2+2] catalizadas por Pd(0)	108
4.2.1.1. Cicloadición [2+2+2] del 1,2-dideshidrotrifenileno ( <b>198</b> ) catalizada por Pd(0)	109
4.2.1.2. Cocicloadiciones [2+2+2] del 1,2-dideshidrotrifenileno ( <b>198</b> ) con DMAD catalizadas por Pd(0)	113
4.2.2. Estudio de la participación de los 2,3-dideshidrotrifenilenos ( <b>202a-d</b> ) en reacciones de cicloadición [2+2+2] catalizadas por Pd(0)	115
4.2.2.1. Generación de los 2,3-dideshidrotrifenilenos ( <b>202a,b</b> ) y atrapado mediante la cicloadición [4+2] con 1,3-difenilisobenzofurano ( <b>277</b> )	117

4.2.2.2. Cicloadición [2+2+2] de los 2,3-dideshidrotrifenilenos <b>202a,b</b> catalizada por Pd(0)	118
4.2.2.3. Cicloadiciones [2+2+2] cruzadas de los 2,3-dideshidrotrifenilenos <b>202a,b</b> con bencino (1)	122
4.2.2.4. Cocicloadición [2+2+2] de los 2,3-dideshidrotrifenilenos <b>202a-d</b> con DMAD catalizadas por Pd(0)	124
4.2.2.5. Síntesis de derivados del compuesto <b>276b</b>	130
4.3. COMPORTAMIENTO SUPRAMOLECULAR DE LOS TRIFENILENOS DE CONJUGACIÓN EXTENDIDA	137
4.3.1. Estudio de la agregación supramolecular en disolución	137
4.3.2. Estudio de la agregación en estado cristalino	146
4.3.3. Estudio de las propiedades mesomórficas	148
4.3.3.1. Análisis del comportamiento mesomórfico mediante Microscopía Óptica con luz Polarizada (POM)	149
4.3.3.2. Estudio del comportamiento termotrópico mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)	151
4.3.3.3. Medidas de difracción de rayos X de las mesofases	153
4.3.3.4. Estudio de las propiedades luminiscentes	157
4.3.3.5. Fotoconductividad	160
<b>PARTE EXPERIMENTAL</b>	163
MÉTODOS GENERALES	165
PROCEDIMIENTOS GENERALES	168
I. Procedimiento general de preparación de precursores de arinos	168
II. Procedimiento general para la cicloadición [2+2+2] de arinos	169
III. Procedimiento general para la cocicloadición [2+2+2] de arinos con DMAD	170
IV. Procedimiento general de bromación de 1,2-bis(alcoxi)bencenos	171
V. Procedimiento general de yodación de 1,2-bis(alcoxi)bencenos	171
VI. Procedimiento general de obtención de tetrakis(alcoxi)bifenilos	172
5.1. Preparación del 2-bromo-5-metoxifenol ( <b>216</b> )	173
5.2. Preparación del trifluorometanosulfonato de 5-metoxi-2-(trimetilsilil)fenilo ( <b>215</b> )	174
5.3. Síntesis del 2-metoxitriphenileno ( <b>221</b> )	175
5.4. Preparación del 2-trifenilenol ( <b>212</b> )	176
5.5. Preparación del 1-bromo-2-trifenilenol ( <b>209</b> )	177
5.6. Preparación del 2-bromo-6-metoxifenol ( <b>224</b> )	178
5.7. Preparación del trifluorometanosulfonato de 6-metoxi-2-(trimetilsilil)fenilo ( <b>225</b> )	179
5.8. Síntesis del 1-metoxitriphenileno ( <b>226</b> )	180
5.9. Preparación del 1-trifenilenol ( <b>213</b> )	181
5.10. Preparación del 1-trifenilenol ( <b>213</b> ) vía cicloadición [4+2]	182
5.11. Preparación del 2-bromo-1-trifenilenol ( <b>210</b> )	183
5.12. Preparación del trifluorometanosulfonato de 2-(trimetilsilil)trifenilenilo ( <b>200</b> )	184
5.13. Preparación de la 3,4-difenil-2-ciclohexenona ( <b>236a</b> )	185

5.14. Preparación del 1,1':2',1''-terfenil-4'-ol ( <b>233a</b> )	186
5.15. Preparación del 5'-bromo-1,1':2',1''-terfenil-4'-ol ( <b>231a</b> )	187
5.16. Preparación del 5'-bromo-4'-metoxi-1,1':2',1''-terfenilo ( <b>232</b> )	188
5.17. Preparación del 3-bromo-2-trifenilenol ( <b>211a</b> )	189
5.18. Preparación del 2-trifluorometanosulfonato de 3-(trimetilsilil)trifenilenilo ( <b>201a</b> )	190
5.19. Preparación del 3,4-bis(hexiloxi)fenilacetato de hexilo ( <b>242</b> )	192
5.20. Preparación del ácido 3,4-bis(hexiloxi)fenilacético ( <b>243</b> )	193
5.21. Preparación del cloruro de 3,4-bis(hexiloxi)fenilacetilo ( <b>244</b> )	194
5.22. Preparación de la 1,2-bis[3,4-bis(hexiloxi)fenil]etanona ( <b>235b</b> )	195
5.23. Preparación de la 1,2-bis[3,4-bis(hexiloxi)fenil]hexano-1,5-diona ( <b>246</b> )	196
5.24. Preparación de la 3,4-bis[3,4-bis(hexiloxi)fenil]-2-ciclohexenona ( <b>236b</b> )	197
5.25. Preparación del 4-bromo-1,2-bis(hexiloxi)benceno ( <b>250b</b> )	199
5.26. Preparación de la tris[3,4-bis(hexiloxi)fenil]boroxina ( <b>251b</b> )	200
5.27. Preparación del acetato de 4-bromo-3-hidroxifenilo ( <b>253</b> )	201
5.28. Preparación del 1-trifluorometanosulfonato de 5-acetoxi-2-bromofenilo ( <b>249</b> )	202
5.29. Preparación del 3,3'',4,4''-tetrakis(hexiloxi)-1,1':2',1''-terfenil-4'-ol ( <b>233b</b> )	203
5.30. Preparación del 5'-bromo-3,3'',4,4''-tetrakis(hexiloxi)-1,1':2',1''-terfenil-4'-ol ( <b>231b</b> )	205
5.31. Preparación del 3-bromo-6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-2-trifenilenol ( <b>211b</b> )	206
5.32. Preparación del 6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-3-(trimetilsilil)-2-trifenilenol ( <b>259</b> )	208
5.33. Preparación del 2-trifluorometanosulfonato de 6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-3-(trimetilsilil)trifenilenilo ( <b>201b</b> )	210
5.34. Preparación del 1,2-bis(hexiloxi)-4-yodobenceno ( <b>266b</b> )	212
5.35. Preparación del 3,3',4,4'-bis(hexiloxi)bifenilo ( <b>257b</b> )	213
5.36. Síntesis del 3-bromo-6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-2-trifenilenol ( <b>211b</b> )	214
5.37. Preparación del 3,3',4,4'-tetrakis(metoxi)bifenilo ( <b>257c</b> )	215
5.38. Preparación del 3-bromo-6,7,10,11-tetrakis(metoxi)-2-trifenilenol ( <b>211c</b> )	216
5.39. Preparación del 2-trifluorometanosulfonato de 6,7,10,11-tetrakis(metoxi)-3-(trimetilsilil)trifenilenilo ( <b>201c</b> )	217
5.40. Preparación del 1,2-bis(dodeciloxi)benceno ( <b>245d</b> )	219
5.41. Preparación del 4-bromo-1,2-bis(dodeciloxi)benceno ( <b>250d</b> )	220
5.42. Preparación del ácido 3,4-bis(dodeciloxi)-1-fenilborónico ( <b>247d</b> )	221
5.43. Preparación del 1,2-bis(dodeciloxi)-4-yodobenceno ( <b>266d</b> )	222
5.44. Preparación del 3,3',4,4'-tetrakis(dodeciloxi)bifenilo ( <b>257d</b> )	223
5.45. Preparación del 3-bromo-6,7,10,11-tetrakis(dodeciloxi)-2-trifenilenol ( <b>211d</b> )	224
5.46. Preparación del 2-trifluorometanosulfonato de 6,7,10,11-tetrakis(dodeciloxi)-3-(trimetilsilil)trifenilenilo ( <b>201d</b> )	225

5.47. Síntesis del tetrabenzo[ <i>a,c,m,o</i> ]trifenileno[1,2- <i>s</i> ]piceno ( <b>268</b> ) y del benzo[ <i>j</i> ]fenantro[9,10- <i>a</i> ]trifenileno[1,2- <i>f</i> ]piceno ( <b>269</b> )	227
5.48. Síntesis del benzo[ <i>j</i> ]fenantro[9,10- <i>a</i> ]piceno-7,8-dicarboxilato de dimetilo ( <b>273</b> )	229
5.49. Preparación del benzo[ <i>g</i> ]criseno-11,12,13,14-tetracarboxilato de tetrametilo ( <b>271</b> )	230
5.50. Síntesis del 10,15-epoxi-10,15-difenil-10,15-dihidro-dibenzo[ <i>a,c</i> ]tetraceno ( <b>278a</b> )	231
5.51. Preparación del 10,15-epoxi-2,3,6,7-tetrakis(hexiloxi)-10,15-difenil-10,15-dihidro-dibenzo[ <i>a,c</i> ]tetraceno ( <b>278b</b> )	232
5.52. Síntesis del hexabenzo[ <i>a,c,k,m,u,w</i> ]trinaftileno ( <b>190a</b> )	234
5.53. Preparación del 2,3,6,7,12,13,16,17,22,23,26,27-dodecakis(hexiloxi)-hexabenzo[ <i>a,c,k,m,u,w</i> ]trinaftileno ( <b>190b</b> )	235
5.54. Síntesis del fenantro[9,10 <i>b</i> ]trifenileno ( <b>280a</b> )	236
5.55. Síntesis del 2,3,6,7-tetrakis(hexiloxi)fenantro[9,10- <i>b</i> ]trifenileno ( <b>280b</b> )	237
5.56. Preparación del tetrabenzo[ <i>a,c,m,o</i> ]pentafeno-10,11-dicarboxilato de dimetilo ( <b>276a</b> )	239
5.57. Preparación del 2,3,6,7,14,15,18,19-octakis(hexiloxi)tetrabenzo[ <i>a,c,m,o</i> ]pentafeno-10,11-dicarboxilato de dimetilo ( <b>276b</b> )	241
5.58. Síntesis del 2,3,6,7,14,15,18,19-octakis(metiloxi)tetrabenzo[ <i>a,c,m,o</i> ]pentafeno-10,11-dicarboxilato de dimetilo ( <b>276c</b> )	243
5.59. Síntesis del 2,3,6,7,14,15,18,19-octakis(dodeciloxi)tetrabenzo[ <i>a,c,m,o</i> ]pentafeno-10,11-dicarboxilato de dimetilo ( <b>276d</b> )	244
5.60. Preparación del benzo[ <i>b</i> ]trifenileno-10,11,12,13-tetracarboxilato de tetrametilo ( <b>275a</b> )	246
5.61. Síntesis del 2,3,6,7-tetrakis(hexiloxi)benzo[ <i>b</i> ]trifenileno-10,11,12,13-tetracarboxilato de tetrametilo ( <b>275b</b> )	247
5.62. Preparación del anhídrido 2,3,6,7,14,15,18,19-octakis(hexiloxi)tetrabenzo[ <i>a,c,m,o</i> ]pentafeno-10,11-dicarboxílico ( <b>282</b> )	249
5.63. Síntesis del acetilendicarboxilato de bis[(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-2-isopropil-5-metilciclohexilo] ( <b>284</b> )	251
5.64. Preparación del acetilendicarboxilato de bis[( <i>S</i> )-2-octilo] ( <b>285</b> )	252
5.65. Síntesis del fenantreno-9,10-dicarboxilato de bis[(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-2-isopropil-5-metilciclohexilo] ( <b>289</b> )	253
5.66. Síntesis del 2,3,6,7,14,15,18,19-octakis(hexiloxi)tetrabenzo[ <i>a,c,m,o</i> ]pentafeno-10,11-dicarboxilato de bis( <i>tert</i> -butilo) ( <b>290</b> )	254
5.67. Preparación del 2,3,6,7,14,15,18,19-octakis(hexiloxi)tetrabenzo[ <i>a,c,m,o</i> ]pentafeno-10,11-dicarboxilato de bis[(1 <i>R</i> ,2 <i>S</i> ,5 <i>R</i> )-2-isopropil-5-metilciclohexilo] ( <b>291</b> )	256
5.68. Síntesis del 2,3,6,7,14,15,18,19-octakis(hexiloxi)tetrabenzo[ <i>a,c,m,o</i> ]pentafeno-10,11-dicarboxilato de bis[( <i>S</i> )-2-octilo] ( <b>292</b> )	258

<b>CONCLUSIONES</b>	261
<b>ANEXOS</b>	267
ANEXO I. Espectros de RMN	269
ANEXO II. Difracción de rayos X de <b>276b</b>	341
ANEXO III. Estudio de RMN de <b>276b</b>	358
ANEXO IV. Propiedades mesomórficas	363

## ***INTRODUCCIÓN***

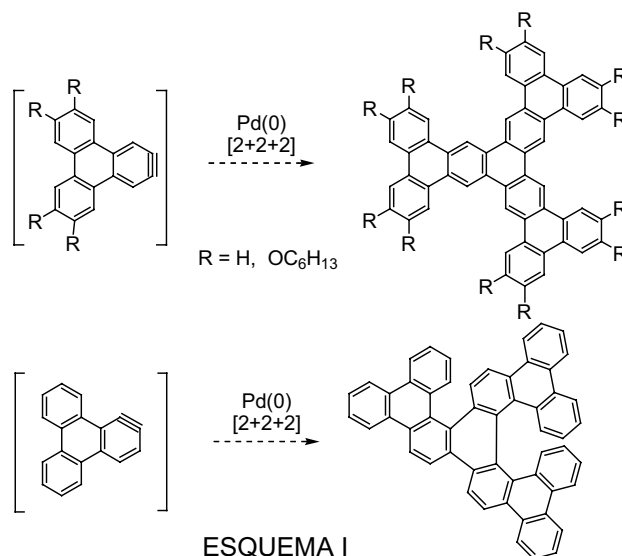




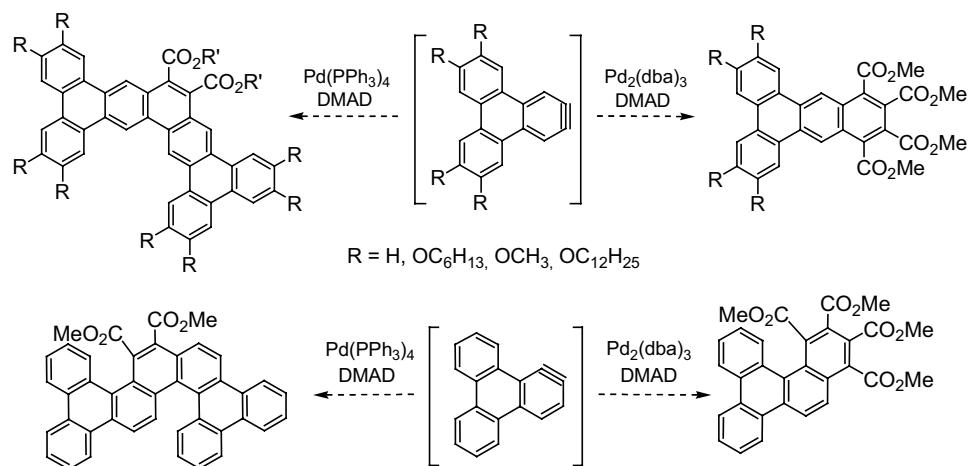
Los trifenilenos y derivados de conjugación extendida constituyen una familia importante de hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs) que han despertado interés en el campo de los nuevos materiales debido a sus propiedades como cristales líquidos. El estudio de nuevos métodos de síntesis de hidrocarburos policíclicos aromáticos en general, y de derivados de trifenileno en particular, constituye un área de trabajo de máximo interés en la química sintética actual.

En el año 1998 nuestro grupo de investigación describió la cicloadición [2+2+2] catalizada por complejos de paladio (0) del bencino y derivados sustituidos para dar trifenilenos. Este hallazgo constituyó el primer ejemplo descrito en bibliografía de la participación de estas especies de vida corta en reacciones catalizadas por metales de transición. Durante estos últimos diez años, esta metodología se ha empleado para la síntesis de HPAs, en base a las reacciones de cicloadición [2+2+2] de arinos mencionadas. Así, la aplicación de esta metodología a arinos monocíclicos y policíclicos ha permitido la obtención de sistemas policíclicos con una gran diversidad estructural. El presente trabajo de tesis doctoral se enmarca en esta línea de investigación.

Como objetivo principal nos hemos propuesto el estudio de la participación de los arinos derivados del trifenileno en las mencionadas reacciones de cicloadición [2+2+2] catalizadas por Pd(0). Este estudio nos permitiría el acceso a trifenilenos de conjugación extendida de diversa naturaleza, encontrándonos desde HPAs planares hasta compuestos relacionados estructuralmente con los [n]helicenos.



Además, se abordará el estudio de la participación de los dideshidrotrifenilenos en reacciones de cicloadición [2+2+2] catalizadas por complejos de Pd(0) con alquinos deficientes en electrones. Las estructuras policíclicas funcionalizadas así obtenidas muestran propiedades físicas y químicas particulares.



ESQUEMA II

Este trabajo no se ha limitado al aspecto sintético sino que además se ha iniciado el estudio de las propiedades mesomórficas que presentan algunos de estos derivados. Hemos considerado oportuno dividir la discusión de resultados en tres apartados: en el primero de ellos describiremos la síntesis de los precursores de los arinos derivados de trifenileno, en un segundo apartado nos centraremos en el estudio de las reacciones de cicloadición [2+2+2] catalizadas por Pd(0) y, finalmente, en un tercer apartado realizaremos el estudio de las propiedades derivadas de estas estructuras novedosas.

## ***PARTE TEÓRICA***



## 1. QUÍMICA DE ARINOS

### 1.1. ESTRUCTURA DEL BENCINO

Los arinos<sup>1</sup> son intermedios de reacción neutros, que pueden considerarse derivados de sistemas aromáticos por pérdida formal de dos sustituyentes, permaneciendo dos electrones distribuidos entre dos orbitales. El miembro principal de este grupo de compuestos es el *o*-bencino o 1,2-dideshidrobenceno (**1**), derivado de la pérdida de dos hidrógenos vecinales en el benceno y que puede representarse mediante las formas resonantes que se muestran en la figura 1. Resultados experimentales recientes, sugieren que el bencino podría tener cierto carácter cumulénico (estructura **1c**), lo cual contradice los cálculos teóricos, que destacan una contribución poco significativa de esta forma resonante.<sup>2</sup>

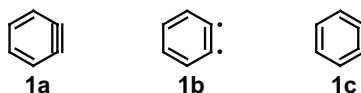


FIGURA 1

El estudio experimental del bencino, y de los arinos en general, es complicado debido a su extrema reactividad y a que poseen tiempos de vida muy cortos. Los numerosos estudios teóricos realizados sobre la estructura del bencino<sup>3</sup> sugieren la estructura **1a**, con un triple enlace formal, como contribución predominante a su estructura, aunque con cierto carácter dirradical **1b**. Esta hipótesis está avalada por la

<sup>1</sup> a) Hoffmann, R. W. *Chemistry of Acetylenes*; Viehe, H. G., Dekker, M. (Eds.); New York, 1969; pág. 1063. b) Heaney, H. *Essays in Chemistry*; Bradley, J. N.; Gillard, R. D.; Hudson, R. F. (Eds.); Academic Press: London, 1970. c) Fields, E. K. *Organic Reactive Intermediates*; McManus, S. P. (Ed.); Academic Press: New York, 1973; Vol. 1, pág. 449. d) Levin, R. H. *Organic Reactive Intermediates*; Jones, M., Jr.; Moss, R. A., (Eds.); Wiley: New York, 1981; Vol. 2, pág. 1. e) Levin, R. H. *Organic Reactive Intermediates*; Jones, M., Jr.; Moss, R. A., (Eds.); Wiley: New York, 1985; Vol. 3, pág. 1. f) Grundmann, C. *Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie*; Thieme Verlag: Stuttgart, 1981; Vol. 5, 2B, pág. 615. g) Gilchrist, T. L. *The Chemistry of Functional Groups, Suppl. C: The Chemistry of Triple-Bonded Functional Groups*; Patai, S.; Rappoport, Z., (Eds.); Wiley: Chichester, 1983; Cap. 11, pág. 383. h) Hoffmann, R. W. *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*; Academic Press: New York, 1967. i) Reinecke, M. G. *Tetrahedron*, **1982**, 38, 427. j) Huisgen, R.; Sauer, J. *Angew. Chem.*, **1960**, 72, 91. k) Hart, H. *Arynes and Heteroarynes en The Chemistry of Triple-Bonded Functional Groups, Suppl. C2*; Patai, S. (Ed.); Wiley: Chichester, 1994; Cap. 18, pág. 1017. l) Pellisier, H.; Santelli, M. *Tetrahedron*, **2003**, 59, 701.

<sup>2</sup> a) Jiao, H.; Schleyer, P.; Beno, B. R.; Houk, K.; Warmuth, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 2761. b) Warmuth, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1347.

<sup>3</sup> Estudios teóricos: a) Scheiner, A. C.; Schaefer, H. F. III; Liu, B. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 3118. b) Liu, R.; Zhou, X.; Pulay, P. *J. Phys. Chem.*, **1992**, 96, 8336. c) Hinchliffe, A.; Soscún Machado, H. J.; *J. Mol. Struct. (Theochem)*, **1994**, 313, 265. d) Kraka, E.; Cremer, D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, 116, 4929. e) Lindth, R.; Lee, T. J.; Behrnardsson, A.; Persson, B. J.; Karlstroin, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 7186.

reactividad descrita para el bencino, que muestra un comportamiento similar al de un alquino fuertemente tensionado. Cálculos teóricos de los orbitales frontera del bencino comparados con los del 2-butino, muestran que el LUMO presenta unos valores de energía sensiblemente inferiores a los del 2-butino, mientras que los del HOMO son del mismo orden, lo que confiere al bencino un marcado carácter electrófilo.<sup>4</sup>

La formación del bencino como intermedio fue confirmada en 1953 con los experimentos de marcaje isotópico de Roberts.<sup>5</sup> Debido a su extrema reactividad, la mayoría de datos experimentales que se conocen sobre el bencino han sido tomados en condiciones criogénicas en matrices de argón o neón. Así, el primer espectro de IR<sup>6</sup> del bencino realizado a 10K muestra una banda poco intensa a una frecuencia de 1846 cm<sup>-1</sup>,<sup>7</sup> asignándose ésta al triple enlace. Se dispone también de los espectros de microondas<sup>8</sup> y UV en fase gaseosa<sup>9</sup> y en matriz.<sup>10</sup> Además en 1996 se consiguió obtener un espectro de <sup>13</sup>C-RMN dipolar en estado sólido.<sup>11</sup> La generación de bencino dentro de la cavidad de un hemicarcarando<sup>2b</sup> permitió obtener y asignar sus espectros de <sup>1</sup>H- y <sup>13</sup>C-RMN en disolución.

## 1.2. MÉTODOS DE GENERACIÓN

Los arinos, debido a su extrema reactividad, han de ser generados *in situ*. En el esquema 1 están representados los métodos más empleados para su generación.

<sup>4</sup> Rondan, N. G.; Domelsmith, L. N.; Houk, K. N.; Bowne, A. T.; Levin, R. H. *Tetrahedron Lett.*, **1979**, 20, 3237.

<sup>5</sup> Roberts, J. D.; Simmons, H. E.; Carlsmith, L. A.; Vaughn, C. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1953**, 75, 3290.

<sup>6</sup> a) Chapman, O. L.; Mattes, K.; McIntosh, C. L.; Pacansky, J.; Calder, G. V.; Orr, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **1973**, 95, 6134. b) Chapman, O. L.; Chang, C.-C.; Kolc, J.; Rosenquist, N. R.; Tomioka, H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1975**, 97, 6586.

<sup>7</sup> Radziszewski, J. G.; Hess, B. A.; Zahradnik, R. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, 114, 52.

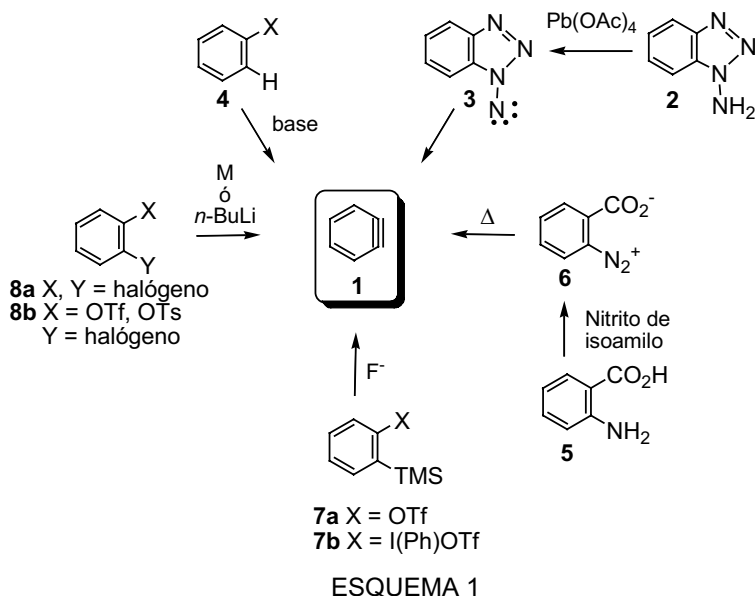
<sup>8</sup> Brown, R. D.; Godfrey, P. D.; Rodler, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 1296.

<sup>9</sup> Berry, R. S.; Spokes, G. N.; Stiles, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1962**, 84, 3570.

<sup>10</sup> Münzel, N.; Schweig, A. *Chem. Phys. Lett.*, **1988**, 147, 192.

<sup>11</sup> Oerndt, A. M.; Facelli, J. C.; Radziszewski, J. C.; Horton, W. J.; Grant, D. M.; Michi, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 846.

<sup>2b</sup> Warmuth, R. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1347.



La oxidación del aminobenzotriazol (2) conduce al nitreno 3 (o a un derivado N-sustituido) cuya descomposición, incluso a baja temperatura, da lugar al bencino (1). Los principales inconvenientes de este método radican en la dificultad de la preparación de los precursores y en la presencia en el medio de reacción de un oxidante relativamente fuerte, como el tetraacetato de plomo.<sup>12</sup>

Uno de los precursores de bencino más utilizado es el 2-carboxilato de bencenodiazonio (6), que se prepara por diazotación del ácido antranílico (5) por acción de nitritos orgánicos, y se descompone en disolventes orgánicos a temperaturas superiores a 50°C, con pérdida de dióxido de carbono y nitrógeno, para generar bencino.<sup>13</sup> La sal de diazonio puede aislarse como sal interna 6 o como su hidrocloreto, y ha de manejarse con precaución al ser explosiva por fricción o calentamiento.

El tratamiento de compuestos monohalogenados 4 con una base fuerte<sup>14</sup> provoca la abstracción del protón en *orto* al halógeno, generando un carbanión que evoluciona dando lugar a la formación del bencino (1). Ejemplos clásicos son aquellos en los que el clorobenceno o el bromobenceno se trata con una base fuerte como  $\text{NaNH}_2/t\text{-}$

<sup>12</sup> a) Campbell, C. D.; Rees, C. W. *J. Chem. Soc., Sec. (C)*, **1969**, 742. b) Birkett, M. A.; Knight, D. W.; Giles, R. G.; Mitchell, M. B. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1998**, 2301.

<sup>13</sup> a) Logullo, F. M.; Seitz, A. H.; Friedman, L. *Org. Synth.*, **1968**, 48, 12. b) Buxton, P. C.; Fensome, M.; Heaney, H.; Mason, K. G. *Tetrahedron*, **1995**, 51, 2959.

<sup>14</sup> Caubère, P. *Chem. Rev.*, **1993**, 93, 2317.

BuOK.<sup>15</sup> Un ejemplo reciente del uso de este método se ilustra en la generación del coranulino<sup>16</sup> a partir de bromocoranuleno. Este procedimiento presenta el inconveniente de la presencia en el medio de reacción de una base fuerte que puede actuar como nucleófilo frente al bencino. Una solución a este problema es el uso de bases voluminosas como el LDA<sup>17</sup> o LTMP.<sup>18</sup> Este método de generación es aplicable también a triflatos de arilo,<sup>19</sup> que presentan como ventaja la excelente aptitud como grupo saliente del grupo triflato y se preparan fácilmente a partir de los correspondientes fenoles.

El tratamiento de *o*-dihalogenobencenos **8a** con metales como Li, Mg<sup>20</sup> o bien bases como *n*-BuLi<sup>21</sup> constituye otra posibilidad. Una modificación de este procedimiento consiste en la utilización de un triflato o un tosilato de *o*-haloarilo **8b** como precursor del arino.<sup>22</sup>

Finalmente, uno de los métodos de generación de arinos más empleados en los últimos años consiste en el tratamiento del triflato de *o*-trimetilsililbenceno (**7a**),<sup>23</sup> o bien la sal de yodonio **7b**,<sup>24</sup> con una fuente de ión fluoruro, lo que conduce al ataque de éste sobre el silicio y posterior eliminación del grupo saliente en *orto*, generándose el bencino (**1**) en condiciones suaves de reacción y en ausencia de bases fuertes. La velocidad de generación del arino puede ser controlada modificando el contraión del

<sup>15</sup> a) Wotiz, J. H.; Huba, F. J. *Org. Chem.*, **1959**, 24, 595. b) Biehl, E. R.; Nieh, E.; Hsu, K. C. *J. Org. Chem.*, **1969**, 34, 3595. c) Biehl, E. R.; Patrizi, R.; Reeves, P. C. *J. Org. Chem.*, **1971**, 36, 3252. d) Caubère, P. *Acc. Chem. Res.*, **1974**, 7, 301. e) Bachelet, J.-P.; Caubère, P. *J. Org. Chem.*, **1982**, 47, 234.

<sup>16</sup> Sygula, A.; Sygula, R.; Rabideau, P. W. *Org. Lett.*, **2005**, 7, 4999.

<sup>17</sup> a) Dodsworth, D. J.; Calcagno, M.-P.; Ehrmann, E. U.; Devadas, B.; Sammes, P. G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1981**, 2120. b) Jung, M. E.; Lowen, G. T. *Tetrahedron Lett.* **1986**, 27, 5319. c) Wickham, P. P.; Hazen, K. H.; Guo, H.; Jones, G.; Reuter, K. H.; Scott, W. J. *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 2045. d) Wickham, P. P.; Reuter, K. H.; Senanayake, D.; Guo, H.; Zalesky, M.; Scott, W. J. *Tetrahedron Lett.*, **1993**, 34, 7521. e) Reuter, K. H.; Scott, W. J. *J. Org. Chem.* **1993**, 58, 4722.

<sup>18</sup> a) Fleming, I.; Mah, T. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. I* **1975**, 964. b) Shepard, K. L. *Tetrahedron Lett.*, **1975**, 16, 3371.

<sup>19</sup> Wickham, P. P.; Hazen, K. H.; Guo, H.; Jones, G.; Reuter, K. H.; Scott, W. J. *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 2045.

<sup>20</sup> a) Wittig, G. *Org. Synth.*, **1959**, 39, 75. b) Du, C.-J. F.; Hart, H. *J. Org. Chem.*, **1987**, 52, 4311. c) Ghosh, T.; Hart, H. *J. Org. Chem.*, **1988**, 53, 3555. d) Bosold, F.; Zulauf, P.; Marsch, M.; Harms, K.; Lohrenz, J.; Boche, G. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1991**, 30, 1455.

<sup>21</sup> a) Gilman, H.; Gorsich, R. D. *J. Am. Chem. Soc.*, **1956**, 78, 2217. b) Wittig, G.; Reichel, B. *Chem. Ber.* **1963**, 96, 2851. c) Hart, H.; Lai, C.-Y.; Nwokogu, G. C.; Shamouilian, S. *Tetrahedron*, **1987**, 43, 5203. c) Hart, H. *Pure Appl. Chem.*, **1993**, 65, 27.

<sup>22</sup> Matsumoto, T.; Hosoya, T.; Katsuki, M.; Suzuki, K. *Tetrahedron Lett.*, **1991**, 32, 6735.

<sup>23</sup> Himeshima, Y.; Sonoda, T.; Kobayashi, H. *Chem. Lett.*, **1983**, 1211.

<sup>24</sup> a) Kitamura, T.; Yamane, M. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1995**, 983. b) Kitamura, T.; Yamane, M.; Inoue, K.; Todaka, M.; Fukatsu, N.; Meng, Z.; Fujiwara, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 11674. c) Ashok, G.; Snowden, T. S. *Synlett*, **2007**, 2227.



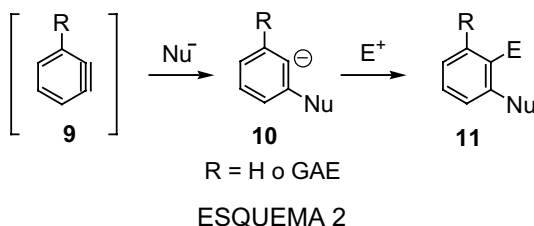
anión fluoruro (Cs, NBu<sub>4</sub>,...), el disolvente empleado y los aditivos (éter corona), factores que modifican la solubilidad de la sal fluorada.

### 1.3. REACTIVIDAD DEL BENCINO

El bencino, y en general los arinos, muestran la reactividad que cabría esperar para un acetileno extraordinariamente reactivo y con marcado carácter electrófilo.<sup>1h,25</sup>

#### 1.3.1. Adición de nucleófilos

El ataque de un nucleófilo sobre un arino conduce a la formación de un carbanión arílico **10**, que puede evolucionar captando un protón o bien reaccionando intermolecularmente con otro electrófilo (**11**, Esquema 2).<sup>26</sup> El arino puede reaccionar con gran variedad de nucleófilos (alcoholes, aminas, tioles, carbaniones, etc.) aunque el proceso más favorable transcurre con nucleófilos blandos. Cuando la posición contigua al triple enlace está sustituida con un grupo atractor de electrones (GAE), el proceso transcurre de forma altamente regioselectiva, adicionándose el nucleófilo en *meta*, para dar lugar al carbanión en la posición *orto* con respecto al GAE.

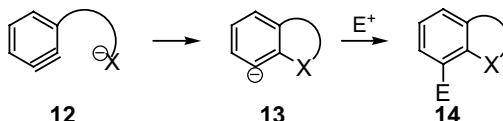


<sup>1h</sup> Hoffmann, R. W. *Dehydrobenzene and Cycloalkynes*; Academic Press: New York, 1967.

<sup>25</sup> Heaney, H. *Chem. Rev.*, **1962**, 62, 81.

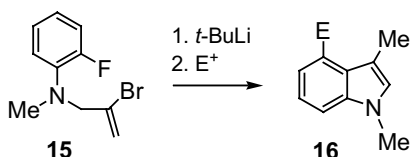
<sup>26</sup> a) Wittig, G.; Hoffmann, R. W. *Chem. Ber.*, **1962**, 95, 2729. b) Haberfield, P.; Seif, L. *J. Org. Chem.*, **1969**, 34, 1508. c) Meyers, A. I.; Pausegrau, P. D. *Tetrahedron Lett.*, **1983**, 24, 4935. d) Meyers, A. I.; Pausegrau, P. D. *Tetrahedron Lett.*, **1984**, 25, 2941. e) Biehl, E. R.; Khanapure, S. P. *Acc. Chem. Res.*, **1989**, 22, 275. f) Vinod, T. K.; Hart, H. *J. Org. Chem.*, **1990**, 55, 5461. g) Bhawal, B. M.; Knanapure, S. P.; Zhang, H.; Biehl, E. R. *J. Org. Chem.*, **1991**, 56, 2846. h) Desmukh, A. R.; Biehl, E. R. *Heterocycles*, **1992**, 34, 99. i) Desmukh, A. R.; Zhang, H.; Tran, L.; Biehl, E. *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 2485. j) Raminelli, C.; Liu, Z.; Larock, R. C. *J. Org. Chem.*, **2006**, 71, 4689.

Cuando el nucleófilo y el bencino generado se encuentran en la misma molécula (esquema 3), tiene lugar un ataque nucleófilo intramolecular, lo que conduce a sistemas bicíclicos.<sup>26e</sup>



ESQUEMA 3

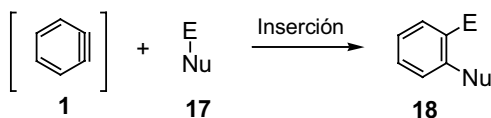
Cabe mencionar un ejemplo en el que la reacción intramolecular de bencino con un nucleófilo y posterior atrapado con distintos electrófilos se ha usado como método de síntesis de indoles funcionalizados.<sup>27</sup>



ESQUEMA 4

### 1.3.2. Inserción de arinos en enlaces $\sigma$

Hemos visto en el esquema 2 que la adición de un nucleófilo al bencino conduce a la formación de un carbanión arílico que puede ser atrapado por un electrófilo. Si el nucleófilo y el electrófilo pertenecen a la misma molécula, unidos mediante un enlace  $\sigma$ , el resultado es la inserción formal del arino en el enlace nucleófilo-electrófilo (Esquema 5).

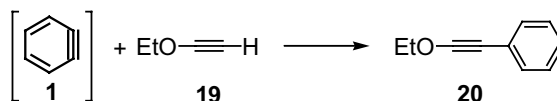


ESQUEMA 5

<sup>26e</sup> Biehl, E. R.; Khanapure, S. P. *Acc. Chem. Res.*, **1989**, 22, 275.

<sup>27</sup> Barluenga, J.; Fañanás, F. J.; Sanz, R.; Fernández, Y. *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 1049.

Durante la segunda mitad del siglo XX se han descrito inserciones de arinos en enlaces  $\sigma$ , aunque de forma esporádica<sup>28</sup> debido posiblemente a los bajos rendimientos y a la complejidad de las condiciones de reacción. En 1962, Stiles y colaboradores describieron la primera inserción de bencino (**1**) generado por descomposición térmica del 2-carboxilato de bencenodiazonio, que condujo al 2-etoxifenilacetileno con un 37% de rendimiento.<sup>28b</sup>



ESQUEMA 6

En los últimos años, la inserción de arinos en enlaces  $\sigma$  ha sido estudiada ampliamente en el caso de enlaces heteroátomo-hidrógeno<sup>29</sup> y heteroátomo-metal.<sup>30</sup> El descubrimiento de un método de generación de arinos bajo condiciones suaves<sup>23,31</sup> ha alentado el desarrollo de inserciones formales de arinos en enlaces  $\sigma$ . La síntesis de arenos complejos disustituídos en *orto* es viable mediante la aplicación de esta metodología.<sup>32</sup> Un ejemplo reciente de este tipo de inserciones consiste en la inserción de bencino (**1**) en enlaces N-CO de ureas, en este caso en ausencia de catalizadores metálicos (Esquema 7).<sup>33</sup> También se han descrito otras inserciones que transcurren en ausencia de catalizadores como las que tienen lugar en enlaces S-Sn y N-Si y C-Cl.<sup>34</sup>

<sup>28</sup> a) Chatt, J.; Hart, F. A.; Fielding H. C. (Imperial Chemical Industries Ltd.), US 2922819, **1960** [Chem. Abstr. **1960**, 54, 9847b]. b) Stiles, M.; Burckhardt, U.; Haag, A. *J. Org. Chem.*, **1962**, 27, 4715; c) Tseng, C.-L.; Chang, K.-M.; Tung, S. - H. *Hua Hsueh Hsueh Pao*, **1964**, 30, 415 [Chem. Abstr. **1964**, 61, 16084h]. d) Tseng, C.-L.; Tung, S.-H.; Chang, K.- M. *Ko Hsueh Tung Pao*, **1964**, 2, 165 [Chem. Abstr. **1964**, 61, 7035h]. e) Friedman, L.; Logullo, F. M. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1965**, 4, 239. f) Petragani, N.; Toscano, V. G. *Chem. Ber.*, **1970**, 103, 1652. g) Caubère, P. *Acc. Chem. Res.*, **1974**, 7, 301. h) Sato, Y.; Kobayashi, Y.; Sugiura, M.; Shirai, H. *J. Org. Chem.*, **1978**, 43, 199. i) Nakayama, J.; Tajiri, T.; Hoshino, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1986**, 59, 2907.

<sup>29</sup> Ejemplos recientes: a) Liu, Z.; Larock, R. C. *Org. Lett.*, **2003**, 5, 4673. b) Liu, Z.; Larock, R. C. *Org. Lett.*, **2004**, 6, 99.

<sup>30</sup> Un ejemplo reciente de inserción de arinos en enlaces S-Mg y N-Mg: Lin, W.; Sapountzis, I.; Knochel, P. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, 4258.

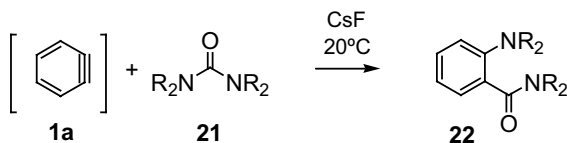
<sup>23</sup> Himeshima, Y.; Sonoda, T.; Kobayashi, H. *Chem. Lett.*, **1983**, 1211.

<sup>31</sup> Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synthesis*, **2002**, 1454.

Para una revisión reciente ver: Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2006**, 45, 3579.

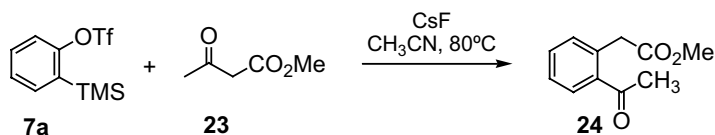
<sup>33</sup> Yoshida, H.; Shirakawa, E.; Honda, Y.; Hiyama, T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 3247.

<sup>34</sup> a) Yoshida, H.; Terayama, T.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Chem. Commun.*, **2004**, 1980. b) Yoshida, H.; Minabe, T.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Chem. Commun.*, **2005**, 3454. c) Yoshida, H.; Mimura, Y.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Chem. Commun.*, **2007**, 2405.



ESQUEMA 7

La inserción en enlaces C-C de  $\beta$ -cetoésteres<sup>35</sup> se ha llevado a cabo de forma eficiente bajo condiciones suaves (compuesto **23**, Esquema 8). Además, se ha aplicado esta metodología de inserción en enlaces C-C a compuestos  $\beta$ -dicarbonílicos y  $\alpha$ -cianocarbonílicos.<sup>36</sup> Por otro lado, también se han desarrollado inserciones del bencino (**1**) en enlaces N-C de amidas, enlaces N-S de sulfinamidas<sup>37</sup> y en enlaces C-P.<sup>38</sup>



ESQUEMA 8

Las inserciones de arinos en enlaces múltiples constituyen ejemplos poco frecuentes. Los primeros ejemplos descritos suponen la inserción en enlaces C=P y C=C,<sup>39</sup> formalmente *vía* cicloadición [2+2] seguida de la apertura del ciclo de cuatro miembros intermedio. La obtención de xantenos a través de derivados *o*-quinoides (Esquema 9) ha sido estudiada por Yoshida,<sup>40a</sup> e implica la inserción de bencino (**1**) en el enlace C=O de aldehídos. También se ha descrito la inserción de CO<sub>2</sub> en sistemas de tres componentes, en el que participan el bencino (**1**) e iminas sustituidas.<sup>40b</sup>

<sup>35</sup> Tambar, U. K.; Stoltz, B. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 5340.

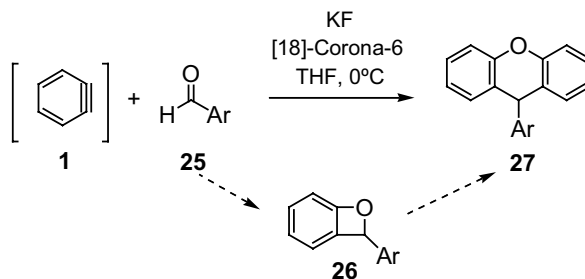
<sup>36</sup> a) Yoshida, H.; Watanabe, M.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Chem. Commun.*, **2005**, 3292. b) Yoshida, H.; Watanabe, M.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Tetrahedron Lett.*, **2005**, 46, 6729.

<sup>37</sup> Liu, Z.; Larock, R. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 13112.

<sup>38</sup> Yoshida, H.; Watanabe, M.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Chem. Lett.*, **2005**, 34, 1538.

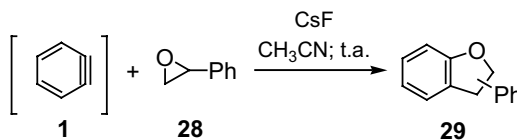
<sup>39</sup> a) Zbiral, E. *Tetrahedron Lett.*, **1964**, 5, 3963. b) Miki, S.; Ema, T.; Shimizu, R.; Nakatsuji, H.; Yoshida, Z. *Tetrahedron Lett.*, **1992**, 33, 1619.

<sup>40</sup> a) Yoshida, H.; Watanabe, M.; Fukushima, H.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Org. Lett.*, **2004**, 6, 4049. b) Yoshida, H.; Fukushima, H.; Ohshita, J.; Kunai, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 11040.



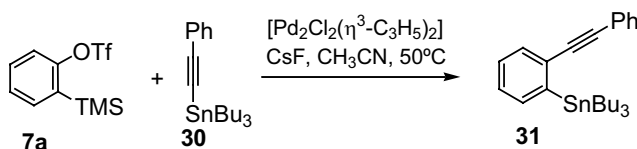
ESQUEMA 9

En nuestro grupo de investigación, se ha estudiado la reacción de bencino (**1**), generado a partir del triflato de *o*-trimetilsililfenilo (**7a**) con epóxidos o con óxidos de estireno.<sup>41</sup> En este caso, se ha aislado el 2,3-dihidro-3-fenilbenzofurano (**29**) como producto mayoritario (Esquema 10). Cabe destacar que esta reacción constituye el primer ejemplo de inserción de arinos en el enlace  $\sigma$  de moléculas cíclicas tensionadas.



ESQUEMA 10

El hallazgo de la participación de arinos en reacciones catalizadas por complejos de metales de transición<sup>42</sup> ha permitido el desarrollo de nuevas reacciones de inserción de arinos. En el año 2001, Shirakawa, Hiyama y colaboradores describieron la inserción de bencino en enlaces C-Sn<sup>43</sup> catalizada por complejos de paladio.



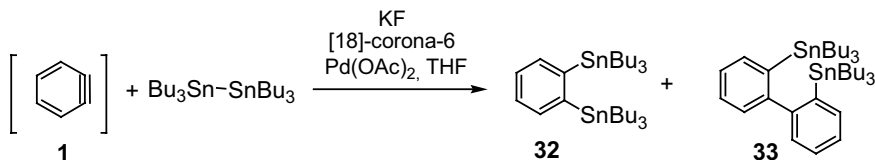
ESQUEMA 11

<sup>41</sup> Beltrán-Rodil, S.; Peña, D.; Guitián, E. *Synlett*, **2007**, 1308.

<sup>42</sup> a) Peña, D.; Escudero, S.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 2659. b) Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5827. c) Para una revisión reciente de reacciones de cicloadición catalizadas por paladio de arinos, ver: Guitián, E.; Pérez, D.; Peña, D. *Topics in Organometallic Chemistry*, Vol. 14; Tsuji, J. (Ed.); Springer Verlag, Weinheim, 2005, pág. 109.

<sup>43</sup> Yoshida, H.; Honda, Y.; Shirakawa, E.; Hiyama, T. *Chem. Commun.*, **2001**, 1880.

Desde el año 2003 se han descrito inserciones catalizadas por complejos de paladio en enlaces Si-Si<sup>44</sup> y Sn-Sn.<sup>45</sup> En este último caso, la elección del catalizador dirige selectivamente la adición de una molécula de arino (**32**, Esquema 12), detectándose el bifenilo **33** en cantidades traza.



ESQUEMA 12

### 1.3.3. Reacciones de cicloadición

La primera cicloadición de arinos descrita en la bibliografía<sup>46</sup> consistió en una reacción tipo Diels-Alder entre el *o*-bencino y furano, obteniéndose el correspondiente cicloaducto con un excelente rendimiento. A partir de este hallazgo, las reacciones de cicloadición han destacado dentro de la química de arinos y se han desarrollado diversas variantes.

#### 1.3.3.1. Adiciones 1,3-dipolares

El bencino puede experimentar reacciones 1,3-dipolares con compuestos tales como nitronas,<sup>47</sup> *N*-óxidos heterocíclicos,<sup>48</sup> azidas,<sup>49</sup> etc. Por ejemplo, la reacción del arino **34** con la nitrona **35** (Esquema 13) conduce a la formación regioselectiva de **36** con un 91% de rendimiento.<sup>50</sup>

<sup>44</sup> a) Yoshida, H.; Ikadai, J. ; Shudo, M.; Ohshita, J.; Kunai, A. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 6638. b) Yoshida, H.; Ikadai, J. ; Shudo, M.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Organometallics*, **2005**, 24,156.

<sup>45</sup> a) Yoshida, H.; Tanino, K.; Ohshita, J. ; Kunai, A. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 5052. b) Yoshida, H.; Tanino, K.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Chem. Commun.*, **2005**, 5678.

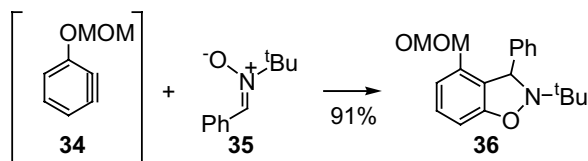
<sup>46</sup> Wittig, G.; Pohmer, L. *Angew. Chem.*, **1955**, 67, 348.

<sup>47</sup> Black, D. St. C.; Crozier, R. F.; Davis, V. C. *Synthesis*, **1975**, 205.

<sup>48</sup> a) Freeman, J. P.; Grabiak, R. C. *J. Org. Chem.*, **1976**, 41, 2531. b) Latham, D. W. S.; Meth-Cohn, O.; Suschitzky, H.; Herbert, J. A. L. *J. Chem. Soc., Perkin Trans 1*, **1977**, 470.

<sup>49</sup> Huisgen, R.; Knorr, R. *Naturwissenschaften*, **1962**, 48, 716.

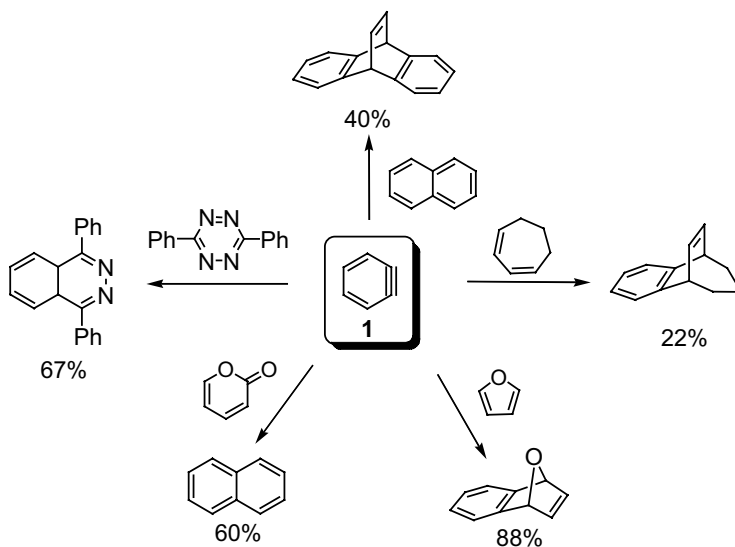
<sup>50</sup> Matsumoto, T.; Sohma, T.; Hatazaki, S.; Suzuki, K. *Synlett*, **1993**, 843.



ESQUEMA 13

### 1.3.3.2. Cicloadiciones [4+2]

Los arinos se comportan como dienófilos muy reactivos en reacciones de Diels-Alder pudiendo reaccionar con un amplio rango de dienos (Esquema 14). La cicloadición con dienos cíclicos es particularmente favorable, especialmente en dienos de cinco miembros como furanos<sup>51</sup> e isoindoles.<sup>52</sup> Reacciona también con dienos en anillos de seis miembros como pironas<sup>53</sup> o tetrazinas,<sup>54</sup> formando en estos casos aductos que rearomatizan por eliminación de CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub> respectivamente. La elevada reactividad de los arinos provoca que reaccionen incluso con derivados bencénicos,<sup>55</sup> o con dienos contenidos en anillos de orden superior.<sup>56</sup>



ESQUEMA 14

<sup>51</sup> a) Wittig, G.; Ludwig, R. *Angew. Chem.*, **1956**, 68, 40. b) Müller, E.; Röscheisen, G. *Chem. Ber.*, **1958**, 91, 1106.

<sup>52</sup> Wittig, G.; Knauss, E.; Niethammer, K. *Liebigs Ann. Chem.*, **1960**, 630, 10.

<sup>53</sup> Escudero, S.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 5375.

<sup>54</sup> Sauer, J.; Heinrichs, G. *Tetrahedron Lett.*, **1966**, 7, 4979.

<sup>55</sup> Miller, R. G.; Stiles, M. J. *Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1798.

<sup>56</sup> Lombardo, L.; Wege, D. *Tetrahedron*, **1974**, 30, 3945.

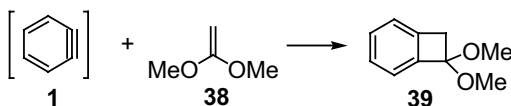
### 1.3.3.3. Cicloadiciones [2+2]

Una cicloadición [ $\pi 2s + \pi 2s$ ] concertada es un proceso prohibido de acuerdo con las reglas de Woodward y Hoffmann, por lo que las reacciones [2+2] de arinos deben implicar varias etapas. Se suelen proponer mecanismos iónicos, aunque no debe descartarse un mecanismo radicalario, especialmente en las reacciones de dimerización.<sup>57</sup> El ejemplo más común de un proceso que formalmente supone una cicloadición [2+2] del bencino, es su dimerización para dar bifenileno **37** (Esquema 15).<sup>58</sup>



ESQUEMA 15

Las cicloadiciones [2+2] entre arinos y alquenos para formar benzociclobutanos son conocidas.<sup>59</sup> El 1,1-dimetoxieteno<sup>59a</sup> (**38**) está considerado como uno de los alquenos más eficaces en este tipo de reacciones (Esquema 16).



ESQUEMA 16

Un ejemplo que ha suscitado gran interés en el campo de la nanotecnología es la cicloadición [2+2] del bencino con fullerenos.<sup>60</sup> En el caso del  $C_{60}$  se ha caracterizado el monoadducto [ $C_{60} + C_6H_4$ ] (Esquema 17) comprobándose que la cicloadición tenía lugar entre el bencino y uno de los dobles enlaces que se sitúan entre dos anillos de seis miembros fusionados en el fullereno.<sup>61</sup>

<sup>57</sup> a) Jones, M.; Levin, R. H. *J. Am. Chem. Soc.*, **1969**, 91, 6411. b) Gassman, P. G.; Benecke, H. P. *Tetrahedron Lett.*, **1969**, 1089.

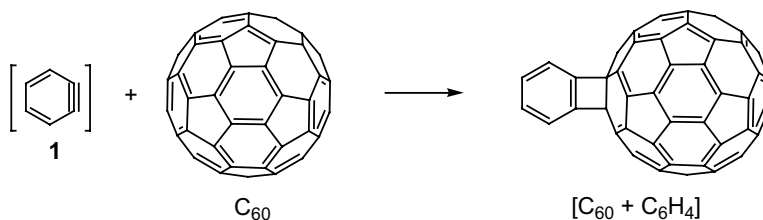
<sup>58</sup> Friedman, L.; Logullo, F. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1963**, 85, 1549.

<sup>59</sup> a) Wasserman, H. H.; Solodars, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1965**, 87, 4002. b) Stevens, R. V.; Bisacchi, G. S. *J. Org. Chem.*, **1982**, 47, 2393. c) Meier, M. S.; Wang, G.; Haddon, R. C.; Brock, C. P.; Lloyd, M. A.; Selegue, J. P.; *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 2337.

<sup>60</sup> Simulaciones de las reacciones del o-bencino con fullerenos o con nanotubos de carbono se encuentran en la Web: [http://alglabus.net/NASAWork/papers/MGMS\\_EC1/simulation/data/index.html](http://alglabus.net/NASAWork/papers/MGMS_EC1/simulation/data/index.html).

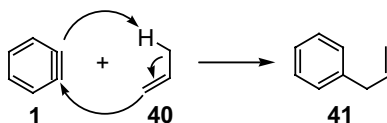
<sup>61</sup> Hoke II, S. H.; Molstad, J.; Dilettato, D.; Jay, M. J.; Carlson, D.; Kahr, B.; Cooks, R. G. *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 5069.





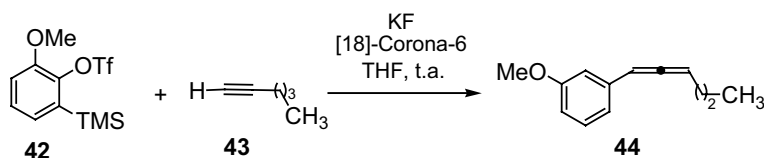
ESQUEMA 17

El bencino (**1**) además reacciona con olefinas que presentan hidrógenos en posición alílica, mediante una reacción tipo énica, a través de un estado de transición de seis miembros (Esquema 18). Esta reacción puede competir con las cicloadiciones [2+2].<sup>62</sup>



ESQUEMA 18

Un ejemplo muy reciente, en el que se describe la participación del bencino (**1**) en una reacción énica intermolecular con alquinos, conduce a la formación de fenilalenos (**44**)<sup>63</sup> aislados con buenos rendimientos. El empleo de los triflatos **42** como precursores de arino permite que la reacción transcurra bajo condiciones suaves.



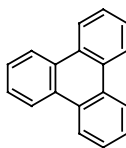
ESQUEMA 19

#### 1.3.3.4. Cicloadiciones [2+2+2]

En las reacciones en las que se genera bencino (**1**) en ausencia de nucleófilos o de dienos adecuados, se observa la formación de cantidades apreciables de bifenileno (**37**, Esquema 15) y, en menor proporción, de trifenileno (**45**, figura 2).

<sup>62</sup> Crews, P.; Beard, J. *J. Org. Chem.*, **1973**, 78, 522.

<sup>63</sup> Jayanth, T. T.; Jeganmohan, M.; Cheng, M.-J.; Chu, S.-Y.; Cheng, C.-H. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 2232.



45

FIGURA 2

El trímero **45** se podría originar por una cicloadición [2+2+2] concertada de tres moléculas de bencino. Sin embargo, este proceso desde el punto de vista entrópico es extremadamente improbable. Los rendimientos de trifenileno alcanzan valores máximos (entre 15-20%) cuando se genera a partir de haloharenos o *o*-dihaloarenos en presencia de bases organolíticas u organomagnésicas. En estos casos, se ha postulado un mecanismo por etapas que implica la formación de bifenilos metalados como intermedios.<sup>64</sup>

## 1.4. QUÍMICA ORGANOMETÁLICA DE ARINOS

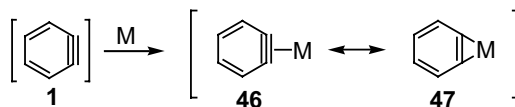
### 1.4.1. Complejos de arinos con metales de transición

La estabilización de intermedios reactivos por complejación con metales de transición es una estrategia bien conocida. En particular, para el caso de los arinos, la complejación del triple enlace induce una distorsión de la linealidad con la que se libera parte de su tensión. En las últimas décadas, se han descrito un buen número de complejos de bencino (**1**) y de cicloalquinos de tamaño medio con diversos fragmentos metálicos.<sup>65</sup> La coordinación del bencino (**1**) al núcleo metálico se puede describir mediante dos formas resonantes extremas representadas por un complejo  $\pi$  (**46**) o por de un metalaciclopropeno (**47**, Esquema 20). La prevalencia de una u otra forma resonante depende en gran medida de la naturaleza del metal y de los ligandos, así como de las características de los anillos bencínicos. En general, se considera que la

<sup>64</sup> Bartle, K. D.; Heaney, H.; Jones, D. W., Lees, P. *Tetrahedron*, **1965**, 21, 3289.

<sup>65</sup> a) Buchwald, S. L.; Nielsen, R. B. *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 1047. b) Bennett, M. A. *Pure Appl. Chem.*, **1989**, 61, 1695. c) Bennett, M. A.; Schwemlein, H. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 1296. d) Buchwald, S. L.; Broene, R. D. *Transition Metal Alkyne Complexes: Zirconium-Benzyne Complexes en Comprehensive Organometallic Chemistry II*; Abel, E. W., Stone, F. G. A., Wilkinson, G. (Eds.); Hegedus, L. H. (Ed.); Pergamon: Oxford, 1995; Vol. 12, pág. 771. e) Bennett, M. A.; Wenger, E. *Chem. Ber./Recueil*, **1997**, 130, 1029. f) Jones, W. M.; Klosin, J. *Transition-Metal Complexes of Arynes, Strained Cyclic Alkynes and Strained Cyclic Cumulenes en Advances in Organometallic Chemistry*; Stones, F. G. A.; West, R. (Eds.); Academic Press: San Diego, 1998; Vol. 42, pág. 740.

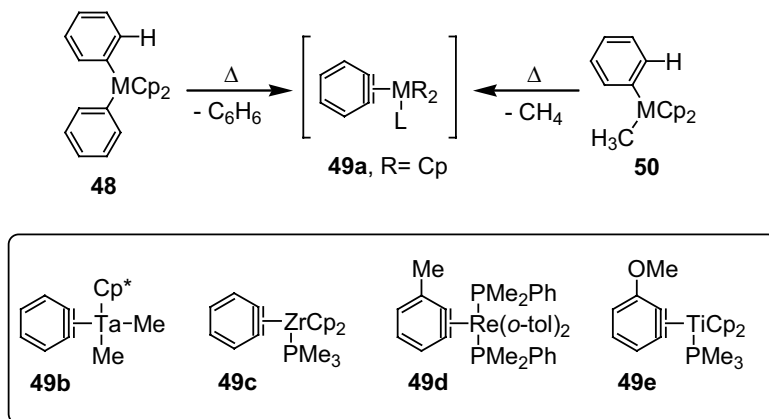
contribución de la forma resonante **47** es más importante para complejos de los metales de los primeros grupos de transición (por ejemplo, Zr), mientras que para los metales de los últimos grupos (por ejemplo, Ni) predomina la forma **46**.



ESQUEMA 20

En muchas reacciones organometálicas se ha postulado la formación de complejos arino-metal como intermedios, en base a las estructuras de los productos de reacción obtenidos. Esta hipótesis mecanística recibió un fuerte apoyo en 1979 con el aislamiento de un complejo de bencino-talio y su caracterización estructural por difracción de rayos X.<sup>66</sup> Desde entonces, se han descrito muchos complejos de arinos con metales de los primeros grupos de transición, incluyendo complejos de Ti, Zr, Nb, Mo, W, Re, V e incluso elementos de la familia de los actínidos, como U y Th.<sup>67</sup>

El procedimiento más habitual para la preparación de los complejos del tipo **49** con metales de los primeros grupos de transición, es la eliminación térmica de benceno o metano a partir de complejos de difenilo o arilmetilo, respectivamente (Esquema 21).<sup>65f</sup>



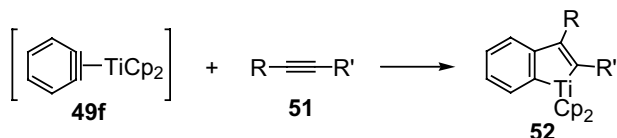
ESQUEMA 21

<sup>66</sup> McLain, S. J.; Schrock, R. R.; Sharp, P. R.; Churchill, M. R.; Youngs, W. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 263.

<sup>67</sup> a) Buchwald, S. L.; Watson, B. L.; Huffman, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 7411. b) Arnold, J.; Wilkinson, G.; Hussain, B.; Hursthouse, M. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 704. c) Cámpora, J.; Buchwald, S. L. *Organometallics*, **1993**, *12*, 4182.

<sup>65f</sup> Jones, W. M.; Klosin, J. *Transition-Metal Complexes of Arynes, Strained Cyclic Alkynes and Strained Cyclic Cumulenes* en *Advances in Organometallic Chemistry*; Stones, F. G. A.; West, R. (Eds.); Academic Press: San Diego, 1998; Vol. 42, pág. 740.

Los primeros estudios de reactividad de estos complejos, especialmente los de arino-titanoceno **49f**, mostraron que reaccionan con especies tales como alquinos, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> o selenio para generar titanacilos.<sup>65c</sup> Particularmente interesante es la inserción de alquinos para formar los titanacicloindenos **52** (Esquema 22). Esta reacción tiene lugar con buen rendimiento con alquinos, tanto pobres como ricos en electrones.<sup>67c,68</sup>



ESQUEMA 22

Sin embargo, los complejos de esta familia más usados desde el punto de vista sintético son los de circonio. El trabajo pionero de Erker,<sup>69</sup> y más tarde los exhaustivos estudios de Buchwald,<sup>67</sup> han demostrado que el complejo bencino-circonio de tipo **49a** puede insertar una amplia variedad de especies insaturadas para generar los correspondientes circonacilos.<sup>70,69b,67a</sup>

Un ejemplo de aplicación de los complejos arino-circonio en síntesis orgánica lo constituye la formación del metalacido **54** (Esquema 23) por tratamiento de la dialilamina **53** con *n*-BuLi y cloruro de metilcirconoceno seguida de la inserción intramolecular de la olefina. La reacción de este metalacido con yodo da lugar al compuesto **55**, el cual se puede transformar en el compuesto **56**, un análogo del farmacóforo del agente antitumoral CC-1065.<sup>71</sup>

<sup>65c</sup> Bennett, M. A.; Schwemlein, H. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 1296.

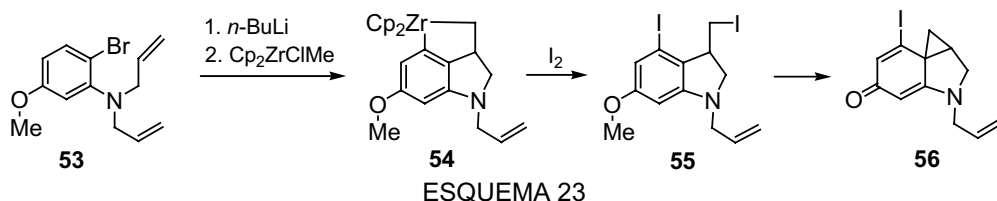
<sup>68</sup> a) Masai, H.; Sonogashira, K.; Hagihara, N. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1968**, 41, 750. b) Rausch, M. D.; Mintz, E. A. *J. Organomet. Chem.*, **1980**, 190, 65.

<sup>69</sup> a) Erker, G.; Kropp, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **1977**, 101, 3659. b) Kropp, K.; Erker, G. *Organometallics*, **1982**, 1, 1246.

<sup>67</sup> a) Buchwald, S. L.; Watson, B. L.; Huffman, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, 108, 7411. b) Arnold, J.; Wilkinson, G.; Hussain, B.; Hursthouse, M. B. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1988**, 704. c) Cámpora, J.; Buchwald, S. L. *Organometallics*, **1993**, 12, 4182.

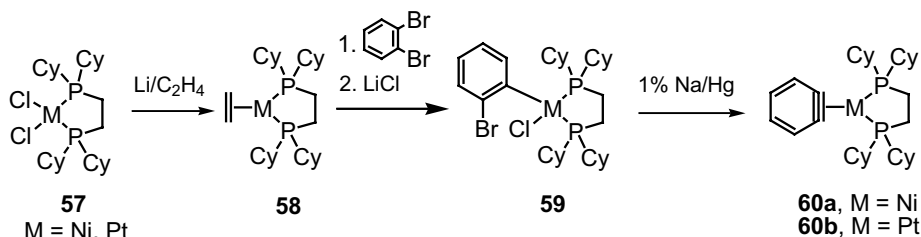
<sup>70</sup> a) Buchwald, S. L.; Sayers, A.; Watson, B. T.; Dewan, J. C. *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, 3245. b) Buchwald, S. L.; Watson, B. T.; Lum, R. T.; Nugent, W. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1987**, 109, 7137. c) Buchwald, S. L.; Fang, Q. *J. Org. Chem.*, **1989**, 54, 2793.

<sup>71</sup> Tidwell, J. H.; Buchwald, S. L. *J. Org. Chem.*, **1992**, 57, 6380.



Los complejos arino-circonoceno además pueden participar en procesos de transmetalación, lo que abre el camino a un amplio espectro de operaciones sintéticas tales como la oxidación, la halogenación o el acoplamiento cruzado.<sup>72,73</sup>

La evolución de la química de los complejos de arinos con metales de transición de los grupos 8 y 10 se debe, principalmente, a los esfuerzos de Bennett y colaboradores,<sup>65b,c</sup> y avanza paralelamente al estudio sobre los complejos con metales de los primeros grupos de transición. Los complejos de rutenio han sido preparados por termólisis de forma análoga a los complejos de los metales de los primeros grupos de transición.<sup>74b</sup> Sin embargo, este procedimiento no es aplicable a complejos de níquel, platino y paladio, que sufren más fácilmente la eliminación reductora que la  $\beta$ -eliminación. La reducción con amalgama de sodio de los correspondientes complejos- $\sigma$  de tipo **59** (Esquema 24)<sup>65b,c, 70a</sup> conduce a la formación de los complejos **60a** y **60b**.



Un procedimiento más sofisticado, basado en una reacción de Suzuki intramolecular, ha permitido la preparación del complejo **63**. El intermediario clave **62** se genera por adición oxidante de **61** a paladio (0), y el tratamiento con base promueve

<sup>72</sup> Frid, M.; Pérez, D.; Buchwald, S. L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 9469.

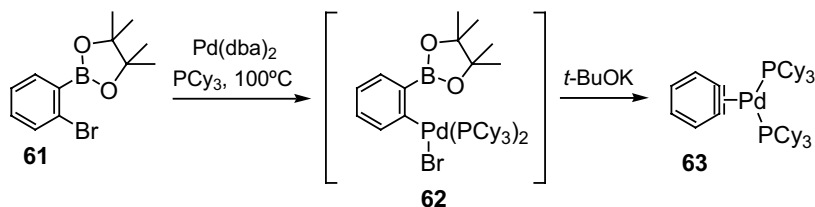
<sup>73</sup> de Rege, F. M. G.; Buchwald, S. L. *Tetrahedron*, **1995**, 51, 4291.

<sup>65b,c</sup> b) Bennett, M. A. *Pure Appl. Chem.*, **1989**, 61, 1695. c) Bennett, M. A.; Schwemlein, H. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 1296.

<sup>74b,c</sup> b) Hartwig, J. F.; Bergman, R. G.; Andersen, R. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, 111, 2717. c) Retbøl, M.; Edwards, A. J.; Rae, A. D.; Willis, A. C.; Bennett, M. A.; Wenger, E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 8348.

<sup>70a</sup> Buchwald, S. L.; Sayers, A.; Watson, B. T.; Dewan, J. C. *Tetrahedron Lett.*, **1987**, 28, 3245.

una transmetalación Pd-B intramolecular para dar lugar a **63** (Esquema 25).<sup>74c</sup> El mismo procedimiento es aplicable a la síntesis de complejos bencino-níquel con distintos ligandos (PPh<sub>3</sub>, PCy<sub>3</sub>, PEt<sub>3</sub>).



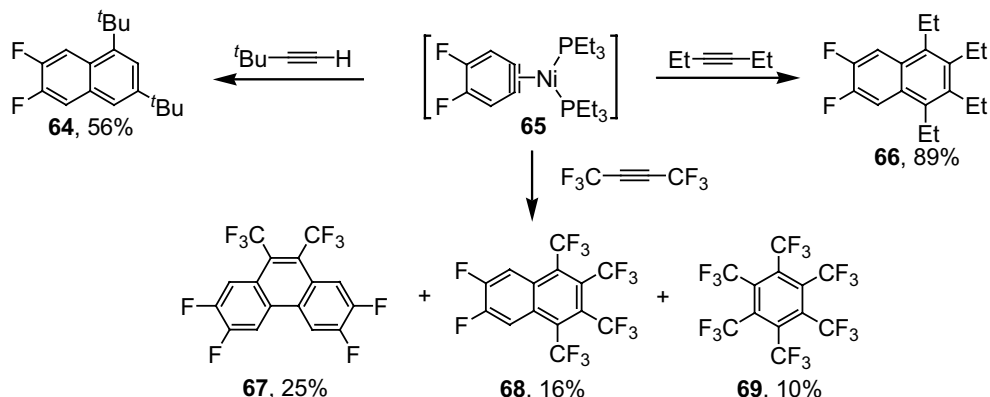
ESQUEMA 25

Los complejos de arinos con metales de transición de los grupos 8 y 10 son muy reactivos, tanto frente a nucleófilos (aminas, alcoholes, agua) como frente a electrófilos, como el yodo molecular. Experimentan además reacciones de inserción de CO, alquenos y alquinos. Cabe destacar que el comportamiento de los complejos de rutenio es similar al de los complejos de titanio o circonio mientras que la reactividad de los complejos de níquel es diferente.<sup>74b,75</sup> En el caso de los complejos arino-níquel, estudiados por Bennett, los metalaciclos formados por la inserción de una primera especie insaturada experimentan generalmente una segunda inserción y subsiguiente eliminación reductora. Así, el complejo **65** experimenta la inserción de dos moléculas de 3-hexino para generar **66** con buen rendimiento, y una doble inserción del alquino asimétrico *tert*-butilacetileno para dar el naftaleno **64** con una alta regioselectividad, atribuida a factores estéricos (Esquema 26). Cabe mencionar la reacción de **65** con el alquino deficiente en electrones hexafluoro-2-butino para dar una mezcla de los compuestos **67**, **68** y **69**.<sup>76</sup>

<sup>74b,c</sup> b) Hartwig, J. F.; Bergman, R. G.; Andersen, R. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1989**, *111*, 2717. c) Retbøl, M.; Edwards, A. J.; Rae, A. D.; Willis, A. C.; Bennett, M. A.; Wenger, E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 8348.

<sup>75</sup> Hartwig, J. F.; Bergman, R. G.; Andersen, R. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 3404.

<sup>76</sup> a) Bennett, M. A.; Wenger, E. *Organometallics*, **1995**, *14*, 1267. b) Bennett, M. A.; Wenger, E. *Organometallics*, **1996**, *15*, 5536.



A pesar de todo el trabajo sobre la química de complejos arino-metal descrito en este apartado, sólo se han desarrollado aplicaciones sintéticas en el caso de algunos complejos de circonio. El principal inconveniente de esta química es el uso de cantidades estequiométricas de los complejos metálicos y, por consiguiente, su pobre economía atómica y el alto coste. Hasta finales de la década pasada no se conocía la participación del bencino (**1**) en reacciones catalizadas por metales de transición.

#### 1.4.2. Cicloadiciones [2+2+2] de arinos catalizadas por metales de transición

Como acabamos de mencionar, en los últimos 30 años se ha descrito la preparación y caracterización de complejos de arinos con distintos metales de transición.<sup>77,67a,c</sup> Estudios sobre la reactividad de dichos complejos -en particular los de Ti,<sup>78</sup> Zr<sup>65e</sup> y Ni<sup>65e</sup>- han demostrado que experimentan reacciones que implican la inserción de moléculas que contienen dobles enlaces (como por ejemplo, alquenos, alquinos, CO) en el enlace metal-arino, análogas a las experimentadas por complejos

<sup>77</sup> a) McLain, S. J.; Schrock, R. R.; Sharp, P. R.; Churchill, M. R.; Youngs, W. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1979**, *101*, 263. b) Bennett, M. A.; Hambley, T. W.; Roberts, N. K.; Robertson, G. B. *Organometallics*, **1985**, *4*, 1992. c) Bennett, M. A.; Schwemlein, H. P. *Angew. Chem.*, **1989**, *101*, 1349. d) Bennett, M. A.; Schwemlein, H. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, *28*, 1296. e) Hartwig, J. F.; Bergman, R. G.; Andersen, R. A. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, *113*, 3404. f) Mashima, K.; Tanaka, Y.; Nakamura, A. *Organometallics*, **1995**, *14*, 5642.

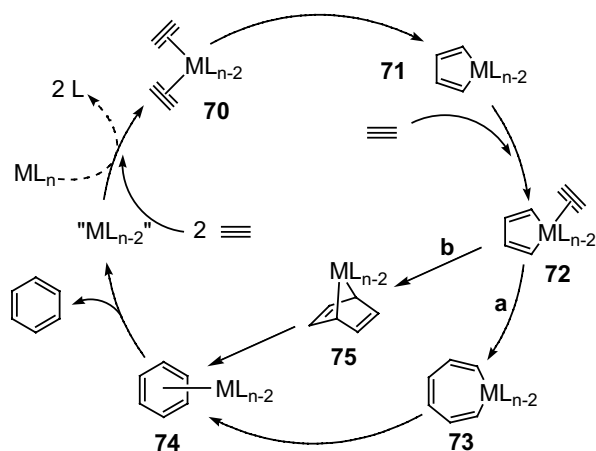
<sup>67a,c</sup> a) Buchwald, S. L.; Watson, B. T.; Huffman, J. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1986**, *108*, 7411. c) Cámpora, J.; Buchwald, S. L. *Organometallics*, **1993**, *12*, 4182.

<sup>78</sup> Buchwald, S. L.; Broene, R. D. *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12, Abel, E. W.; Stone, F. G. A.; Wilkinson, G. (Eds.), Pergamon, Oxford, 1995, pág. 771.

<sup>65e</sup> Bennett, M. A.; Wenger, E. *Chem. Ber.*, **1997**, *130*, 1029.

organometálicos de alquinos.<sup>79</sup> Es conocido que los alquinos participan en un buen número de transformaciones catalizadas por metales de transición; sin embargo, hasta fechas muy recientes, no se conocían transformaciones análogas en las que intervinieran arinos. Probablemente, esto es debido a las dificultades asociadas con el tiempo de vida corto de estos intermedios de reacción y a que muchos de los métodos de generación de arinos son incompatibles con las condiciones experimentales requeridas en el manejo de metales de transición.

Las reacciones de cicloadición [2+2+2] de alquinos, catalizadas por metales de transición tales como Co, Rh, Ni, etc., son procesos bien conocidos en los que también pueden participar alquenos<sup>80</sup> o nitrilos<sup>81</sup> y que resultan de gran utilidad sintética. Esta transformación es favorable desde el punto de vista entálpico pero muy desfavorable desde el punto de vista entrópico, por lo que es necesario el uso de un metal que actúe como catalizador. El mecanismo generalmente aceptado para este tipo de reacciones se muestra en el esquema 27, donde se describe la formación de benceno a partir de acetileno.



ESQUEMA 27

<sup>79</sup> a) Grotjahn, D. B. *Comprehensive Organometallic Chemistry II*, Vol. 12, , Abel, E. W.; Stone, F. G. A.; Wilkinson, G. Eds., Pergamon, Oxford, 1995, pág. 741. b) Schore, N. E., *Chem. Rev.*, **1988**, 88, 1081. c) Vollhardt, K. P. C. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1984**, 23, 539.

<sup>80</sup> Ver, por ejemplo: Eichberg, M. J.; Dorta, R. L.; Grotjahn, D. B.; Lamottke, K.; Schmidt, M.; Vollhardt, K. P. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 9324.

<sup>81</sup> a) Bönnemann, H.; Brijoux, W. *Cyclooligomerization of Alkynes en Applied Homogeneous Catalysis with Organometallics Compounds*; Cornills, B; Herrmann, W. A. (Eds.); VCH: Weinheim, 1995; Vol. 2, capítulo 3.3.8, pág. 1102. b) Bönnemann, H.; Brijoux, W. *Cyclomerization of Alkynes en Transition Metals for Organic Synthesis*; Beller, M.; Bolm, C. (Eds.); Wiley-VCH: Weinheim, 1998; capítulo. 2.7, pág. 114.

c) Varela, J. A.; Saá, C. *Chem. Rev.*, **2003**, 103, 3787.



Inicialmente, dos moléculas de alquino se coordinan secuencialmente con el metal desplazando dos moléculas de ligando para formar el intermedio **70**. A continuación, este intermedio evoluciona dando lugar al producto de acoplamiento oxidante, el metalaciclopentadieno **71**,<sup>82</sup> en el que el metal ha experimentado un incremento de dos unidades en su estado de oxidación. En este intermedio, el metal se encuentra coordinativamente insaturado, lo que ha resultado útil para atraparlo con ligandos adecuados que dan lugar a especies aislables. En ausencia de otros ligandos adicionales el complejo **71** puede coordinarse con una nueva molécula de alquino para formar el compuesto **72**. Este compuesto posee una reactividad elevada y puede evolucionar de dos formas distintas: una posibilidad (ruta **a** en el esquema 27) consistiría en la inserción del alquino coordinado al metal en uno de los enlaces M-C formando el metalacicloheptatrieno **73** que, mediante una eliminación reductora daría lugar al complejo bencénico **74**. La descomplejación de éste genera benceno libre así como la especie catalítica “ML<sub>n-2</sub>” que se incorpora a un nuevo ciclo catalítico.

La otra posibilidad (ruta **b** en el esquema 27) consiste en la cicloadición tipo Diels-Alder del alquino coordinado al metal en el complejo **72** con el dieno del metalaciclopentadieno, generando el biciclo intermedio **75**, que evoluciona de forma análoga a la del compuesto **73**, generando el complejo bencénico **74**.

Se han logrado aislar y caracterizar estructuralmente diversas especies intermedias similares a los intermedios **70**, **71**, **73** y **74**, lo que ha permitido elucidar el mecanismo predominante de la reacción de cicloadición [2+2+2]. En una cicloadición [2+2+2] intramolecular, se han descrito intermedios de reacción del tipo **72** y **75** con cobalto, hecho que confirma el mecanismo propuesto, tipo Diels-Alder.<sup>83</sup> Además, el aislamiento de un complejo de iridio tipo **75**,<sup>84</sup> y la no detección del complejo **73** en las reacciones de cicloadición sugiere el predominio de la ruta **b**. Esta deducción está apoyada por estudios teóricos sobre la trimerización del acetileno catalizada por complejos de cobalto.<sup>85</sup> Sin embargo, en un trabajo reciente, se ha publicado la síntesis de varios

<sup>82</sup> Collman, J. P.; Kang, J. W.; Little, W. F.; Sullivan, M. F. *Inorg. Chem.*, **1968**, 7, 1298.

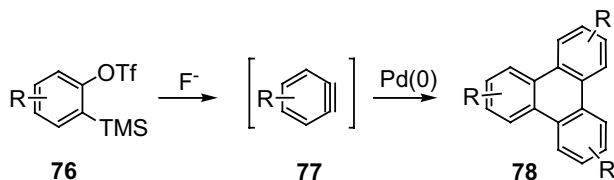
<sup>83</sup> Diercks, R.; Eaton, B. E.; Gürtzgen, S.; Jalisatgi, S.; Matzger, A. J.; Radde, R. H.; Vollhardt, K. P. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, 120, 8247.

<sup>84</sup> Bianchini, C.; Caulton, K. G.; Chardon, C.; Eisenstein, O.; Folting, K.; Johnson, T. J.; Meli, A.; Peruzzini, M.; Rauscher, D. J.; Streib, W. E.; Vizza, F. *J. Am. Chem. Soc.*, **1991**, 113, 5127.

<sup>85</sup> Hardesty, J. H.; Koerner, J. B.; Albright, T. A.; Lee, G.-Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 99, 1666.

iridocicloheptatrienos del tipo **73**, con lo que no puede descartarse la otra posible ruta mecanística (ruta **a**) del ciclo catalítico.<sup>86</sup>

En el año 1998, nuestro grupo de investigación describió la participación del bencino (**1**) y derivados funcionalizados en reacciones de cicloadición [2+2+2] catalizadas por complejos de paladio para obtener trifenilenos (Esquema 28).<sup>42</sup> Esta reacción ha constituido el primer ejemplo de participación de estas especies reactivas en un proceso catalizado por metales de transición. Concretamente, cuando se trata un triflato de *o*-trimetilsililarilo **76** con una fuente de fluoruro, se genera *in situ* el arino **77**, que en presencia de cantidades catalíticas de un complejo de Pd(0) -Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> o Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>- conduce a la formación de los correspondientes productos de cicloadición [2+2+2] con rendimientos generalmente superiores al 80% (Esquema 28).<sup>42a</sup> Además de complejos de Pd(0), también se pueden utilizar como catalizadores complejos de Ni(0), aunque en estos casos los rendimientos son notablemente inferiores.

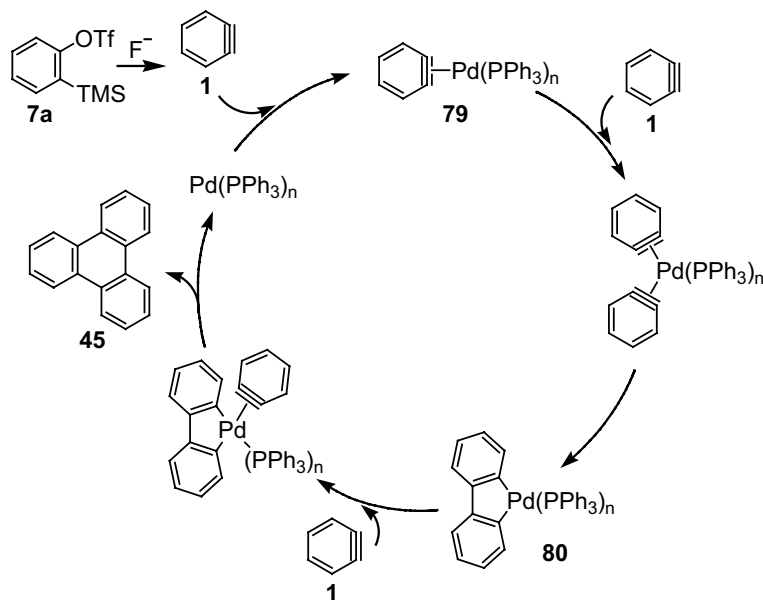


ESQUEMA 28

En cuanto al mecanismo de la cicloadición [2+2+2] de arinos, los datos obtenidos hasta la fecha apoyan un mecanismo similar al aceptado para la cicloadición [2+2+2] de alquinos, que implica la participación del bencino (**1**) como intermedio (Esquema 29). En ausencia de la fuente de ión fluoruro se produce la recuperación cuantitativa del triflato de partida, lo que excluye un mecanismo iniciado por la adición oxidante del triflato de arilo al paladio. Por otra parte, el complejo bencino-paladio **79** ( $n = 2$ ) es un intermedio transitorio inicial razonable en un ciclo catalítico, debido a la capacidad de los metales del grupo 10 para coordinar bencino y al conocimiento de los complejos bencino-paladio aislados y caracterizados con otros ligandos, como PCy<sub>3</sub> o dcpe.

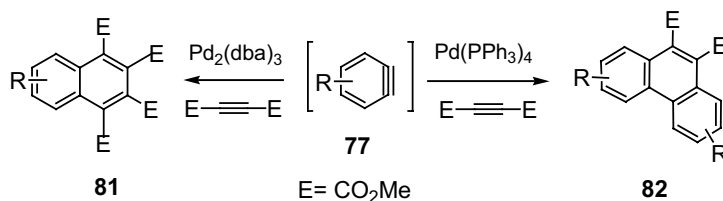
<sup>86</sup> Álvarez, E.; Gómez, M.; Paneque, M.; Posadas, C. M.; Poveda, M. L.; Rendón, N.; Santos, L. L.; Rojas-Lima, S.; Salazar, V.; Mereiter, K.; Ruiz, C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2003**, 125, 1478.

<sup>42</sup> a) Peña, D.; Escudero, S.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 2659. b) Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5827. c) Para una revisión reciente de reacciones de cicloadición catalizadas por paladio de arinos, ver: Guitián, E.; Pérez, D.; Peña, D. *Topics in Organometallic Chemistry*, Vol. 14, Tsuji, J. (Ed.), Springer Verlag, Weinheim, 2005, pág. 109.



ESQUEMA 29

Se conocen además metalaciclos similares al compuesto **80** con dcpe o dppe como ligando en lugar de  $\text{PPh}_3$ .<sup>74c</sup> También se ha comprobado que se puede realizar la cicloadición [2+2+2] intermolecular con alquinos deficientes en electrones en un proceso donde la quimioselectividad depende del ligando empleado sobre el paladio. Concretamente, el uso de  $\text{PPh}_3$  conduce a la formación mayoritaria del fenantreno **82** mientras que el empleo de dba da lugar a la formación predominante del naftaleno **81** (Esquema 30).<sup>42b</sup>



ESQUEMA 30

Esta quimioselectividad puede justificarse en base a los distintos intermedios de reacción que se forman dependiendo del catalizador de  $\text{Pd}(0)$  empleado. Así, se ha

<sup>74c</sup> Retbøl, M.; Edwards, A. J.; Rae, A. D.; Willis, A. C.; Bennett, M. A.; Wenger, E. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 8348.

<sup>42b</sup> Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5827.

encontrado que los experimentos en que se utiliza  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  como catalizador transcurren a través del complejo **83**,<sup>87</sup> responsable de la formación de los fenantrenos. Posiblemente, la presencia de ligandos fuertemente coordinantes en **83**, como son las fosfinas, evite la coordinación al paladio de una segunda molécula de alquino. El uso de un complejo como  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ , con ligandos coordinantes débiles, favorece la formación de especies poliméricas del tipo **84**<sup>88</sup> en las cuales se introducen dos alquinos, debido a la mayor labilidad de los ligandos, generando mayoritariamente el naftaleno.

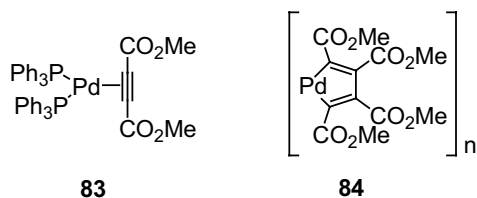
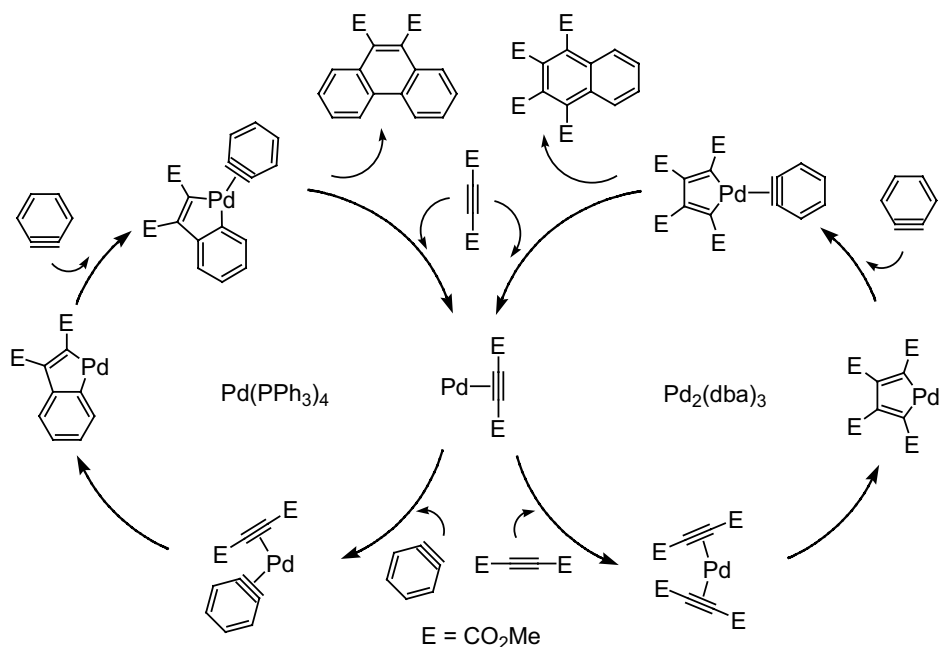


FIGURA 3

Los ciclos catalíticos por los que transcurrirían las cocicloadiciones [2+2+2] de bencino (**1**) con acetilendicarboxilato de dimetilo (DMAD) catalizadas por  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  y  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  se muestran en el esquema 31. Aunque se necesitan más datos para determinar con detalle estos mecanismos, las rutas propuestas son similares a la generalmente aceptada para la cicloadición [2+2+2] de alquinos, y son consecuentes con los trabajos sobre la reactividad de complejos estequiométricos de arino con metales del grupo 10.

<sup>87</sup> Greaves, E. O.; Lock, C. J. L.; Maitlis, P. M., *Can. J. Chem.*, **1968**, 46, 3879.

<sup>88</sup> a) Moseley, K.; Maitlis, P. M., *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1971**, 1604. b) Moseley, K.; Maitlis, P. M., *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, **1974**, 169. c) Brown, L. D.; Itoh, K.; Suzuki, H.; Hirai, K.; Ibers, J. A., *J. Am. Chem. Soc.*, **1978**, 100, 8232. d) Stephan, C.; Munz, C.; Dieck, H., *J. Organomet. Chem.*, **1993**, 452, 223.



ESQUEMA 31

#### 1.4.2.1. Reacciones de cicloadición [2+2+2] de arinos policíclicos catalizadas por Pd(0)

La metodología de cicloadición de arinos, descrita en el apartado 1.4.2. se ha empleado sobre arinos policíclicos, lo que ha permitido desarrollar métodos de síntesis de hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs). En concreto, nuestro grupo de investigación ha descrito las reacciones de cicloadición [2+2+2] del 1,2-dideshidronaftaleno (1,2-naftalino, **85**), del bifenilino **86** y de los derivados del fenantreno **87**, **88** y **89** (fenantrinos).

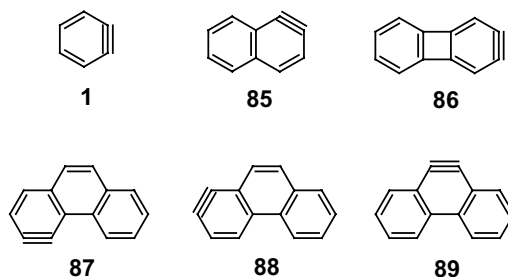
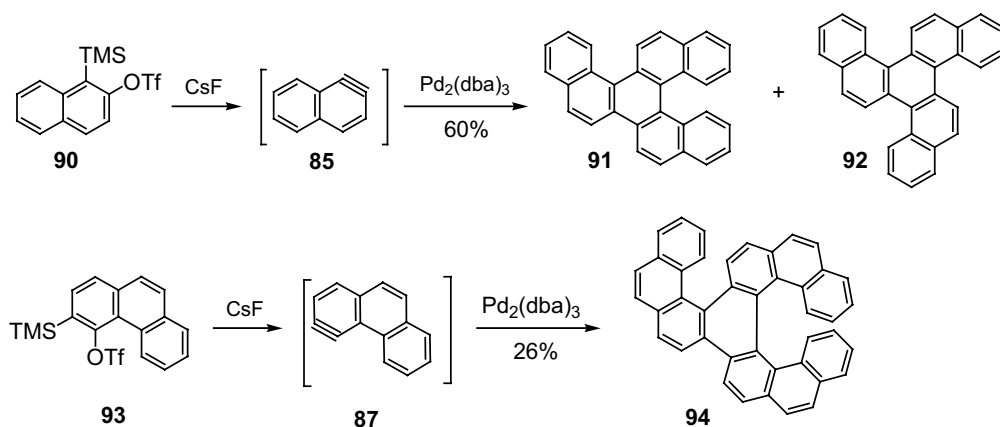


FIGURA 4

La generación de **85**, por tratamiento del triflato de 1-trimetilsilil-2-naftalenilo (**90**) con CsF, en presencia de  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (5 mol%) condujo a la obtención de una mezcla de los trimeros **91** y **92** con un rendimiento del 60% y en relación 2.7:1, siendo **91** el producto mayoritario. Cabe destacar la obtención del [7]heliceno **94**, aislado con un rendimiento moderado, lo que confirmó la eficacia de esta metodología para la preparación de HPAs tensionados (Esquema 32).



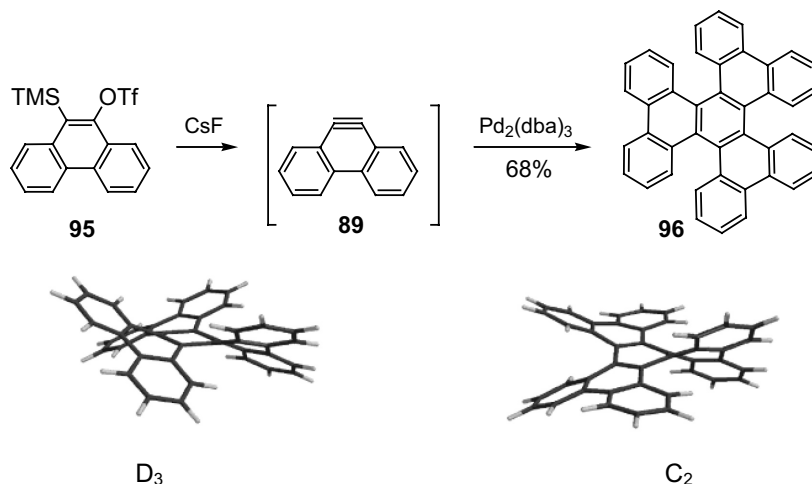
ESQUEMA 32

Más notable es el resultado obtenido en la cicloadición [2+2+2] del arino simétrico **89** (9,10-fenantrino), que condujo al hexabenzotрифенилено **96** con un 68% de rendimiento.<sup>89</sup> El producto de reacción es un compuesto de interesante estructura no planar, altamente distorsionada, cuya síntesis había sido abordada por otros grupos de investigación con poco éxito. Solamente en dos trabajos se aportaban evidencias del aislamiento de **96** en rendimientos muy bajos, del 13%<sup>90</sup> y del 5%<sup>91</sup>, obteniéndose en ambos casos a partir de precursores de difícil preparación y utilizando condiciones drásticas de reacción (FVP, 700 °C). La aplicación de nuestra metodología no sólo permite obtener **96** con rendimientos elevados y en condiciones suaves de reacción, además conduce a la formación del conformero cinético, de simetría  $C_2$ , distinto del conformero termodinámico, aislado previamente con simetría  $D_3$ .

<sup>89</sup> Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Org. Lett.*, **2000**, 2, 1629.

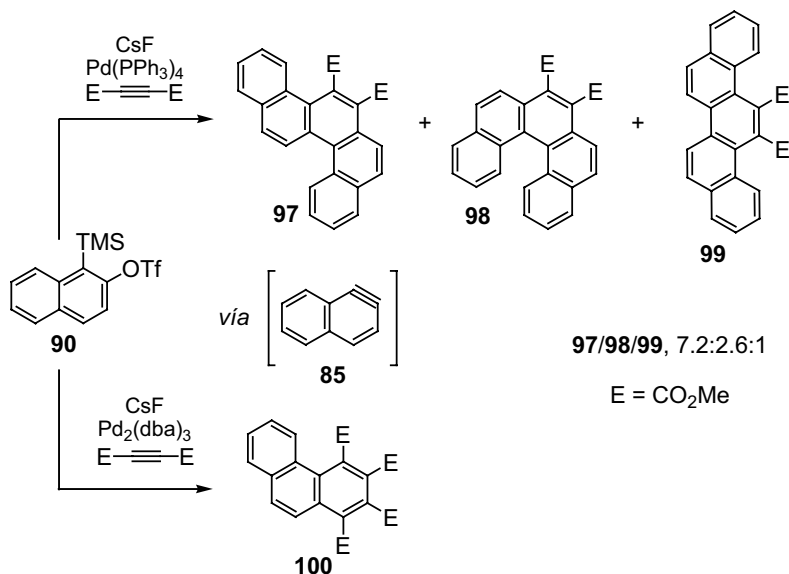
<sup>90</sup> Hacker, N. P.; McOmie, F. W.; Meunier-Piret, J.; Van Meerssche, M. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1982**, 19.

<sup>91</sup> Barnett, L.; Ho, D. M.; Baldridge, K. K.; Pascal, R. A., Jr. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 727.



ESQUEMA 33

Las reacciones de cocicloaddición [2+2+2] de los arinos **85**, **87**, **88** y **89** con alquinos pobres en electrones como el acetilendicarboxilato de dimetilo (DMAD) tuvieron lugar con una marcada quimioselectividad, similar a la observada para el bencino (Esquema 30, pág. 29). Así, la reacción del 1,2-naftalino (**85**) con DMAD utilizando  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  como catalizador condujo a una mezcla de los tres regioisómeros posibles, resultado de la cociclación de dos naftalinos con un alquino, el benzo[c]criseno **97**, el pentaheliceno **98** y el piceno **99**, con un 68% de rendimiento y una relación determinada por  $^1\text{H}$ -RMN de 7.2:2.6:1. Sin embargo, la utilización de  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  como catalizador permitió aislar el fenantreno **100** con un 94% de rendimiento (Esquema 34).



ESQUEMA 34

Reacciones análogas de los fenantrinos **87-89** permitieron preparar otros HPAs, como los indicados en la figura 5, con buenos rendimientos y quimioselectividades.<sup>92</sup>

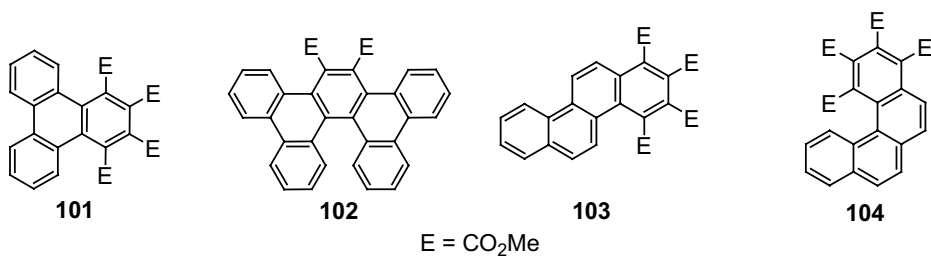


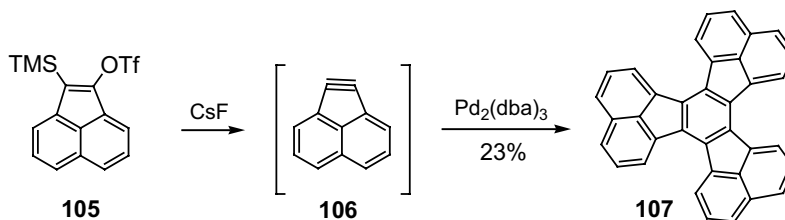
FIGURA 5

Además cabe destacar la participación de cicloalquinos tensionados en las reacciones de cicloadición [2+2+2] catalizadas por paladio. Esta variante encuentra también aplicación en la síntesis de HPAs de estructura compleja. Por ejemplo, la cicloadición [2+2+2] del acenaftino (**106**) catalizada por  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ , permitió obtener el decaciclono **107**, precursor de HPAs de superficie curva relacionados con los fullerenos (Esquema 35).<sup>93</sup>

<sup>92</sup> Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 6944.

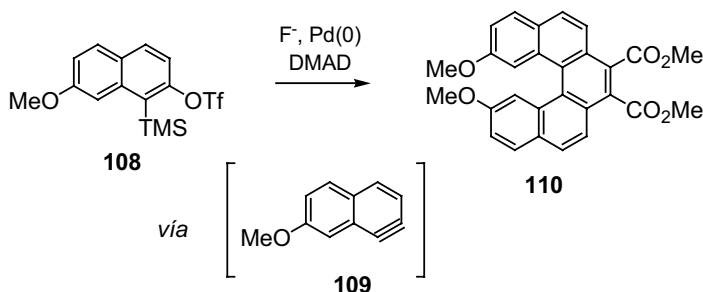
<sup>93</sup> Iglesias, B.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Synlett*, **2002**, 486.





ESQUEMA 35

Por último, mencionar que en nuestro grupo se ha descrito el primer ejemplo de la variante asimétrica de la reacción de cicloadición [2+2+2] catalizada por paladio de arinos y alquinos. Esta metodología nos ha permitido aislar enantioselectivamente el pentaheliceno **110**.<sup>94</sup>



ESQUEMA 36

### 1.4.3. Participación de arinos en otras reacciones catalizadas por metales de transición

En los últimos diez años, y a raíz de los trabajos pioneros de nuestro grupo de investigación, se han explorado otras reacciones catalizadas por metales de transición en las que participan el bencino (**1**) y sus derivados junto con alquinos,<sup>95</sup> haluros alílicos,<sup>96</sup> CO,<sup>97</sup> alenos<sup>98</sup> y alquenos<sup>99</sup> de diversa naturaleza electrónica. La mayoría de

<sup>94</sup> Caeiro, J.; Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, 348, 2466.

<sup>95</sup> a) Yoshikawa, E.; Radhakrishnan, K. V.; Yamamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7280. b) Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Eur. J. Org. Chem.*, **2003**, 123. c) Sato, Y.; Tamura, T.; Mori, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, 43, 2436.

<sup>96</sup> a) Yoshikawa, E.; Yamamoto, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 173. b) Yoshikawa, E.; Radhakrishnan, K. V.; Yamamoto, Y. *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 729.

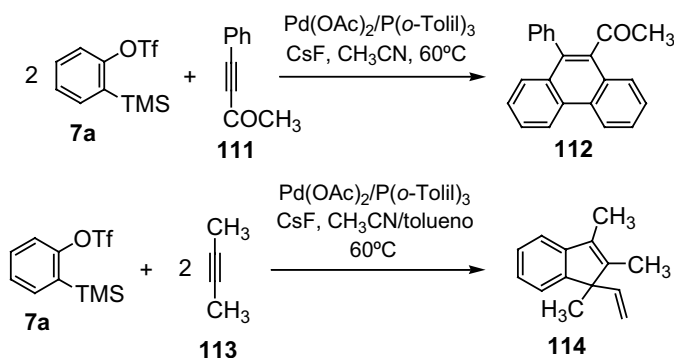
<sup>97</sup> Para la inserción de CO en complejos estequiométricos de Ni-arino, véase: Bennett, M. A.; Hockless, D. C. R.; Humphrey, M. G.; Schultz, M.; Wenger, E. *Organometallics*, **1996**, 15, 928.

<sup>98</sup> Hsieh, J.-C.; Rayabarapu, D. K.; Cheng, C.-H. *Chem. Commun.*, **2004**, 532.

<sup>99</sup> Jayanth, T. T.; Jeganmohan, M.; Cheng, C.-H. *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 8445.

estas adiciones se han orientado hacia la obtención de derivados de naftaleno, fenantreno y trifenileno.

La reacción de bencino (**1**) con alquinos ricos en electrones ha sido estudiada por Yamamoto y col.<sup>100,96b</sup> La elección del disolvente ( $\text{CH}_3\text{CN}$  o  $\text{CH}_3\text{CN}$ /tolueno) y el uso del sistema catalítico  $\text{Pd}(\text{OAc})_2/\text{P}(\text{o-tolil})_3$  son cruciales para la formación regioselectiva de derivados de fenantreno o indenos (Esquema 37), aislados por lo general con buenos rendimientos. La necesidad del empleo de temperaturas altas en la reacción sugiere que el mecanismo de esta reacción no transcurre como el propuesto en el esquema 31. De hecho se ha demostrado que estos ejemplos se inician con la inserción de  $\text{Pd}(0)$  en el enlace  $\text{C-OTf}$  del precursor de bencino.<sup>95a</sup>



ESQUEMA 37

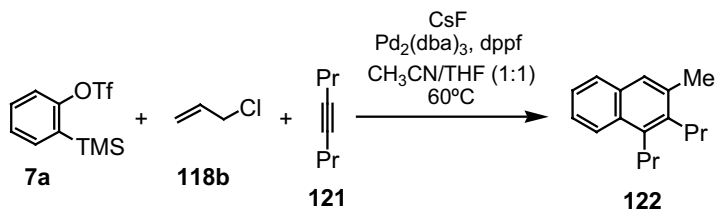
Las reacciones de cicloadición intramoleculares o parcialmente intramoleculares son herramientas muy útiles en la síntesis de moléculas policíclicas, ya que permiten la construcción de varios anillos con una mayor complejidad estructural en un único paso. Estudios en nuestro grupo de investigación indican que este principio general se mantiene para la versión parcialmente intramolecular de la cocicloadición  $[2+2+2]$  catalizada por paladio de arinos y alquinos. Por ejemplo, las benzo[*b*]fluorenonas **117** (Esquema 38), que constituyen el esqueleto policíclico de antibióticos antitumorales de la familia de la quinamicina, pueden obtenerse por cicloadición  $[2+2+2]$  de bencino con

<sup>100</sup> a) Radhakrishnan, K. V.; Yoshikawa, E.; Yamamoto, Y. *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 7533. b) Yoshikawa, E.; Yamamoto, Y. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 173.

<sup>96b</sup> Para la reacción de arinos con intermedios bis- $\pi$ -alilpaladio, ver: Yoshikawa, E.; Radhakrishnan, K. V.; Yamamoto, Y. *Tetrahedron Lett.*, **2000**, 41, 729.

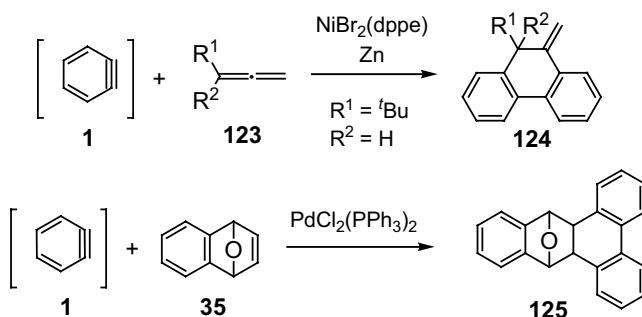
<sup>95a</sup> Yoshikawa, E.; Radhakrishnan, K. V.; Yamamoto, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7280.





ESQUEMA 40

El bencino (**1**), en ausencia de metales de transición, reacciona con alquenos para dar lugar a los correspondientes productos de cicloadición [2+2]. El uso de catálisis metálica puede orientar la reactividad entre arinos y alquenos para dar lugar a cicloadiciones [2+2+2] entre dos moléculas de arino y una molécula de alqueno. Los sistemas catalíticos descritos hasta fechas recientes para esta transformación son únicamente eficaces al emplear alquenos de elevada reactividad. Los primeros ejemplos que demuestran la participación de alquenos en reacciones de cicloadición [2+2+2] de arinos catalizadas por metales de transición han sido publicados por Cheng y colaboradores, que han descrito la participación del bencino (**1**) en reacciones de cicloadición [2+2+2] con alenos<sup>98</sup> y alquenos bicíclicos<sup>99</sup> catalizadas por complejos de níquel y paladio respectivamente (Esquema 41).



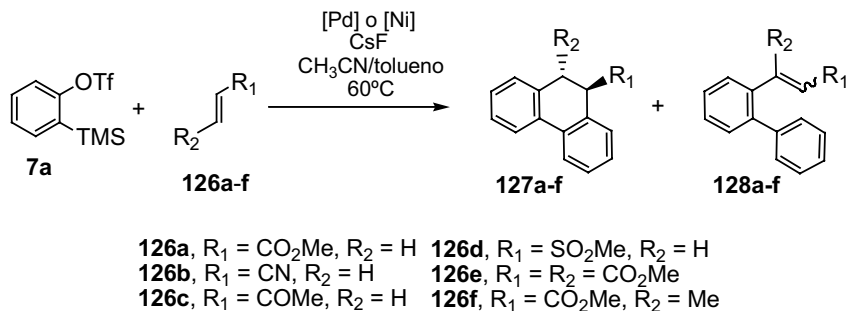
ESQUEMA 41

La reactividad con alquenos deficientes en electrones ha sido investigada con éxito recientemente en nuestro grupo.<sup>101</sup> A través de esta metodología se obtienen selectivamente 9,10-dihidrofenantrenos (**127a-f**) o biarilos *o*-olefinados (**128a-f**) en función del sistema catalítico empleado.

<sup>98</sup> Hsieh, J.-C.; Rayabarapu, D. K.; Cheng, C.-H. *Chem. Commun.*, **2004**, 532.

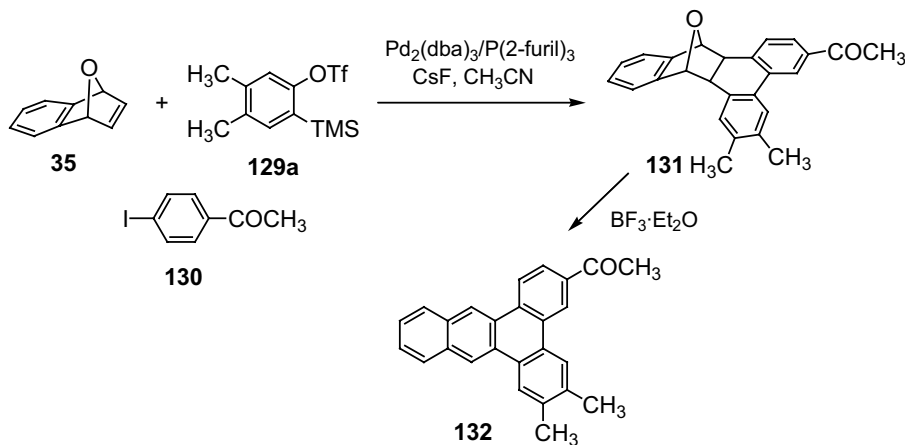
<sup>99</sup> Jayanth, T. T.; Jeganmohan, M.; Cheng, C.-H. *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 8445.

<sup>101</sup> Quintana, I.; Boersma, A. J.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E. *Org. Lett.*, **2006**, 8, 3347.



ESQUEMA 42

La carbociclación catalizada por paladio de arinos con alquenos bicíclicos<sup>99</sup> permite construir hidrocarburos policíclicos aromáticos, como las isobenzofuranonas y derivados de 9,10-dihidrofenantreno. La reacción de tres componentes en la que participan yoduros de arilo (**130**), alquenos bicíclicos (**35**) y arinos (Esquema 43) conduce de forma altamente regio- y estereoselectiva a hidrocarburos aromáticos sustituidos como **132**.<sup>102</sup> La etapa clave en el proceso de carbociclación catalítica consiste en la activación del enlace C-H.

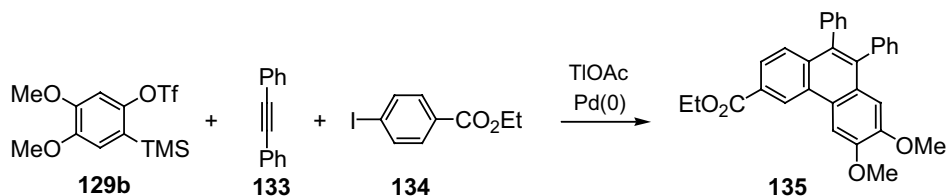


ESQUEMA 43

<sup>99</sup> Jayanth, T. T.; Jeganmohan, M.; Cheng, C.-H. *J. Org. Chem.*, **2004**, 69, 8445.

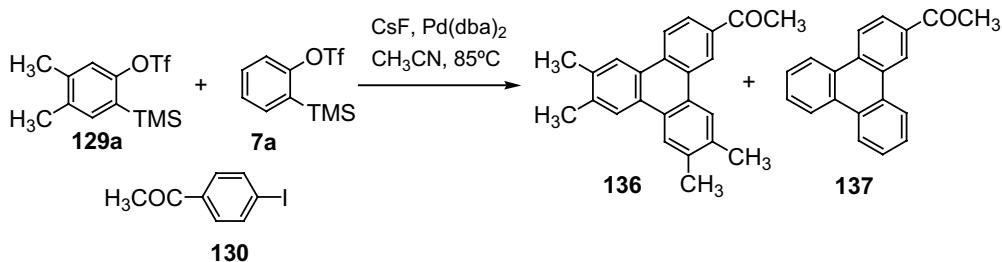
<sup>102</sup> a) Bhuvaneswari, S.; Jeganmohan, M.; Cheng, C.-H. *Org. Lett.*, **2006**, 8, 5581. b) Para la carbociclación intermolecular de un haluro aromático con dos bencenos, ver: Jayanth, T. T.; Cheng, C.-H. *Chem. Commun.*, **2006**, 894.

Una variante muy reciente de esta reacción, en la que también intervienen tres componentes, consiste en el uso de un alquino en lugar del alqueno bicíclico (Esquema 44), lo que permite aislar fenantrenos sustituidos (**135**).<sup>103</sup>



ESQUEMA 44

El acceso a trifenilenos funcionalizados de forma no simétrica también se ha conseguido aplicando esta metodología. Estos compuestos policíclicos aromáticos podrían ser empleados en optoelectrónica y como materiales  $\pi$ -funcionales. Simultáneamente, los grupos de Cheng<sup>102b</sup> y Larock<sup>104</sup> han aislado trifenilenos funcionalizados mediante ciclación intermolecular catalizada por Pd(0) de los triflatos precursores de arinos y haluros de arilo o yodobifenilos, respectivamente (Esquema 45).



ESQUEMA 45

<sup>103</sup> Liu, Z.; Larock, R. C. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 2535.

<sup>102b</sup> Jayanth, T. T.; Cheng, C.-H. *Chem. Commun.*, **2006**, 894.

<sup>104</sup> a) Liu, Z.; Zhang, X.; Larock, R. C. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 15716. b) Liu, Z.; Larock, R. C. *J. Org. Chem.*, **2007**, 72, 223.

## 2. HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

### 2.1. INTRODUCCIÓN

Los hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs) o poliarenos constituyen una amplísima familia de compuestos orgánicos cuyas estructuras, muy diversas, se basan en la fusión de anillos bencénicos.<sup>105</sup> Los miembros más sencillos de esta familia son el naftaleno (**138**), que estructuralmente resulta de la fusión de dos anillos de benceno, y a continuación, los derivados que presentan tres anillos condensados como el antraceno (**139**, fusión *lineal*) y el fenantreno (**140**, fusión *angular*). Con cuatro anillos las posibilidades estructurales aumentan, y encontramos el trifenileno (**45**), en el que tres anillos se extienden fusionados en las tres posiciones *orto* de un anillo bencénico central, o el pireno (**141**), ejemplo de un HPA *peri*-condensado.<sup>106</sup> A partir de este punto los distintos tipos de fusión anular hacen que el número de posibles estructuras se multiplique de modo espectacular, y más aún si tenemos en cuenta los sistemas que no sólo incluyen anillos de seis miembros, sino anillos de cuatro miembros (por ejemplo bifenileno, **142**), de cinco miembros (por ejemplo fluoranteno, **143**) o anillos mayores.

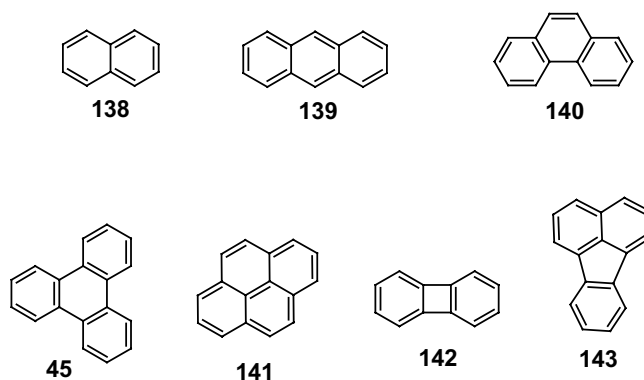


FIGURA 6

<sup>105</sup> a) Clar, E. *Polycyclic Hydrocarbons*, Academic Press: New York, 1964. b) Harvey, R. G. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Wiley: New York, 1997. c) Hopf, H. *Classics in Hydrocarbon Chemistry*, Wiley-VCH: Weinheim, 2000.

<sup>106</sup> Se habla de *cata*-condensación cuando todos los carbonos cuaternarios del hidrocarburo se encuentran en el perímetro del poliareno, y de *peri*-condensación cuando el poliareno contiene carbonos cuaternarios tanto en el perímetro como en el interior de la estructura.

Durante muchos años los estudios sobre HPAs se centraron sobre todo en sistemas estructuralmente sencillos como los arriba indicados, pero en las últimas décadas la química de los poliarenos ha experimentado un notable estímulo al revelarse la importancia de compuestos de esta familia en muy diversas áreas de la ciencia. Destacaremos, por ejemplo, el descubrimiento de poliarenos de estructura distorsionada, no planar, como los helicenos **144**,<sup>107</sup> que debido a la fusión angular de sus unidades forman estructuras helicoidales, los ciclofanos **145**,<sup>108</sup> que adoptan disposiciones tipo sandwich, o los fullerenos<sup>109</sup> e hidrocarburos relacionados como el coranuleno (**146**), forzados a adoptar geometrías con superficies curvas.

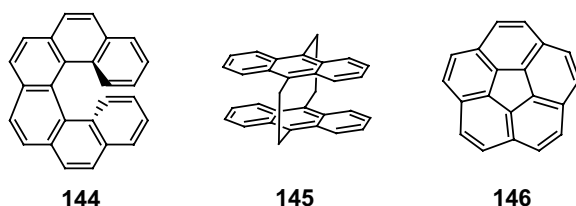


FIGURA 7

Los HPAs están presentes en nuestro entorno. Las fuentes principales de estos compuestos son los combustibles fósiles, principalmente el carbón y el petróleo. Además es posible encontrar gran variedad de poliarenos en distintos minerales, siendo especialmente destacable el caso de la *pendletonita*, mineral procedente de California compuesto en un 99% por coroneno (**147**).<sup>110</sup> También se ha demostrado la presencia de poliarenos extendidos muy estables, como los compuestos **148** ó **149**, en meteoritos y en el espacio interestelar.

<sup>107</sup> a) Martin, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1974**, 13, 649. b) Katz, T. J. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 1921.

<sup>108</sup> a) Reiss, J. A. *Cyclophanes*; Keehn, R. M.; Rosenfeld, S. M., (eds.); Academic Press; New York, 1987, cap. 7, pág. 443. b) Bodwell, G. J. *Organic Synthesis Highlights IV*, Schmalz, H-G., (Ed.); Wiley-VCH, Weinheim, 2000, pág. 289.

<sup>109</sup> a) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature*, **1985**, 318, 162. b) Kroto, H. W.; Allaf, A. W.; Balm, S. P. *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 1213. c) Smalley, R. E. *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 98.

<sup>110</sup> Wakeman, S. G.; Schaffner, C.; Giger, W. *Geochim. Cosmochim. Acta.*, **1980**, 44, 415.



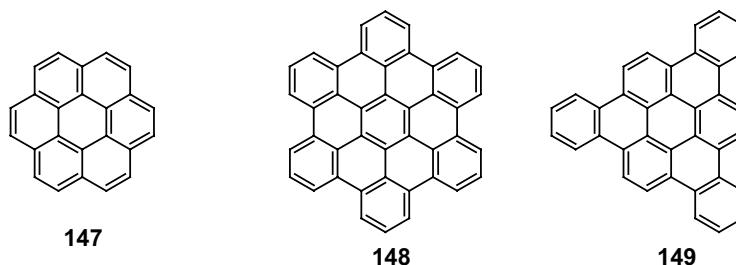


FIGURA 8

Los poliarenos están presentes en proporciones significativas en el medio ambiente (atmósfera, aguas, alimentos, etc.) y algunos de sus miembros están considerados entre los más importantes contaminantes orgánicos. Su presencia en la atmósfera deriva principalmente de la combustión de carbón y de derivados del petróleo. Es bien conocido que algunos de estos poliarenos como el benzo[*a*]pireno (**150**) o el dibenzo[*a,h*]antraceno (**151**) son sustancias con potente actividad carcinogénica. El estudio de la activación metabólica y del mecanismo de actuación de estos compuestos estimuló en su momento el desarrollo de estudios multidisciplinarios en torno a los HPAs.<sup>111</sup>

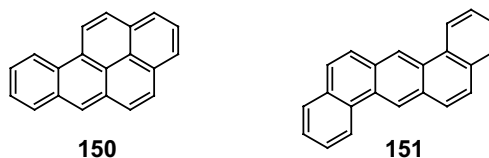


FIGURA 9

Otro ámbito de interés de los HPAs, desde principios de siglo hasta la actualidad, es el de la química orgánica teórica, particularmente en lo que se refiere al estudio del ambiguo concepto de *aromaticidad*. Son muy abundantes los estudios teóricos<sup>112</sup> y experimentales que relacionan la topología, el tamaño y la periferia de sistemas policíclicos con los distintos parámetros asociados con el carácter aromático (aspectos estructurales y termodinámicos; propiedades magnéticas y espectroscópicas; etc).<sup>113</sup>

<sup>111</sup> Harvey, R. G. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons: Chemistry and Carcinogenicity*; Coombs, M.; (Ed.) Cambridge University Press: Cambridge, 1991.

<sup>112</sup> a) Goddard, R.; Haenel, M. W.; Herndon, W. C.; Krueger, C.; Zander, M. J. *Am. Chem. Soc.*, **1995**, *117*, 30. b) de Proft, F.; Geerlings, P. *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 1451. c) Mitchell, R. H. *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 1301. d) Slayden, S. W.; Liebman, J. F. *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 1541.

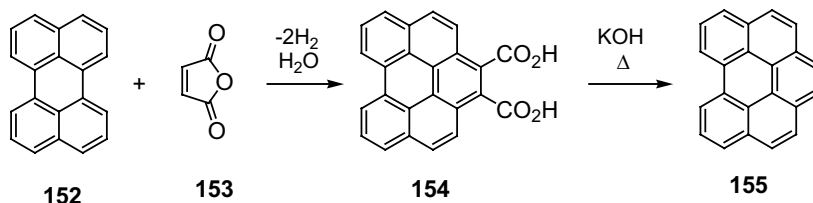
<sup>113</sup> a) Krygowski, T. M.; Cyranski, M. K. *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 1385. b) Gomes, J. A. N. F.; Mallion, R. B. *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 1349. c) Mitchell, R. H. *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 1301. c) Randić, M. *Chem. Rev.*, **2003**, *103*, 3449.

## 2.2. SÍNTESIS DE HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

El hallazgo de síntesis eficientes de HPAs bajo condiciones suaves<sup>114</sup> ha contribuido enormemente al impulso experimentado por este campo de la química orgánica y al desarrollo de estudios multidisciplinarios en torno a los HPAs. En este apartado se presentan ejemplos representativos de síntesis de distintos tipos de HPAs, clasificándolos por el tipo de reacción implicada en la etapa clave de la construcción del esqueleto policíclico.

### 2.2.1. Cicloadiciones tipo Diels-Alder

La reacción de Diels-Alder, uno de los métodos más útiles para la construcción de anillos de seis miembros, se ha utilizado en la síntesis de muy diversos HPAs. Por ejemplo, la reacción de Diels-Alder entre el perileno **152** y el anhídrido maleico **153**, seguida de descarboxilación en medio básico, permitió sintetizar el benzo[*g,h,i*]perileno (**155**) (Esquema 46).<sup>115</sup>



ESQUEMA 46

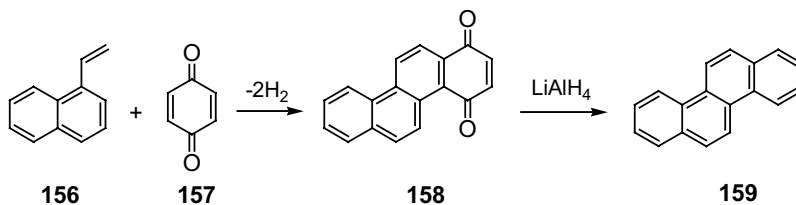
Cuando se utilizan dienófilos cíclicos con uno o más anillos de seis miembros, la reacción permite incorporar varios anillos bencénicos en una sola etapa. Ejemplos representativos los encontramos en la síntesis del criseno (**159**) mediante la reacción del 1-vinilnaftaleno (**156**) con benzoquinona (**157**) y reducción del aducto obtenido **158** (Esquema 47),<sup>116</sup> o en la reacción del isobenzofurano **160** con 1,2-naftalino (**85**) para preparar el benzo[*a*]antraceno (**161**) (Esquema 48).<sup>117</sup>

<sup>114</sup> a) Harvey, R. G. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*; Wiley-VCH: New York, 1997. b) *Carbon Rich Compounds I/II*; Topics in Current Chemistry; Springer: Berlin, 1998, Vol. 196; 1999, Vol. 201.

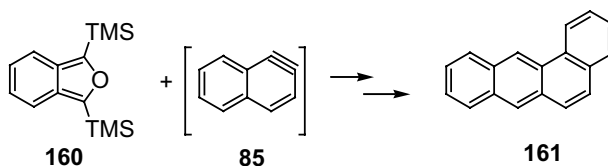
<sup>115</sup> Clar, E.; Zander, M. *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4616.

<sup>116</sup> Davies, W.; Porter, Q. N. *J. Chem. Soc.*, **1957**, 4967.

<sup>117</sup> Crump, S. L.; Netka, J.; Rickborn, B. *J. Org. Chem.*, **1985**, 50, 2747.



ESQUEMA 47

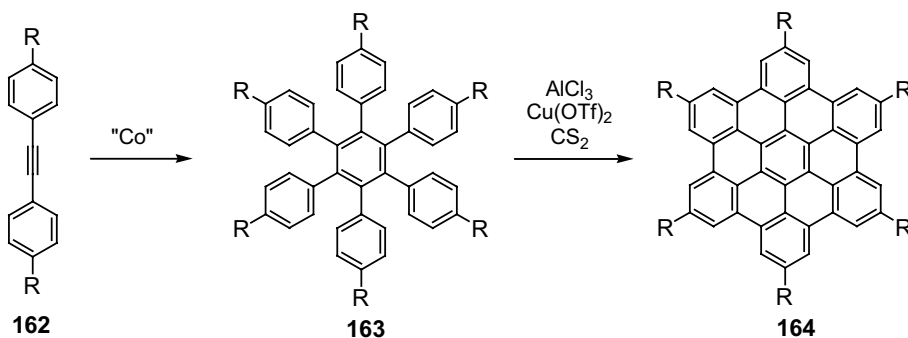


ESQUEMA 48

## 2.2.2. Ciclodeshidrogenaciones

### 2.2.2.1. Reacción de Scholl

Con este nombre se denominan las ciclaciones con pérdida de hidrógeno que son promovidas por ácidos de Lewis,<sup>118</sup> o en algunos casos, por paladio o platino metal. Este método ha sido utilizado recientemente para la preparación del hexa-*peri*-hexabenzocoroneno **164** con un 49% de rendimiento a partir del hexa(alquilfenil)benceno **163** (Esquema 49).<sup>119</sup>



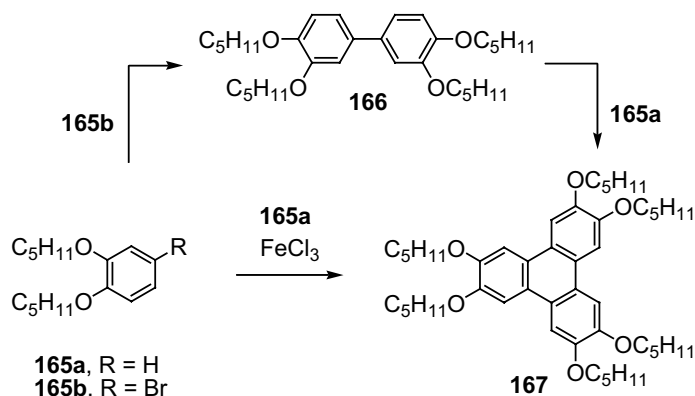
ESQUEMA 49

<sup>118</sup> Scholl, R.; Seer, C.; Weiztenbock, R. *Chem. Ber.*, **1910**, 43, 2202.

<sup>119</sup> Stabel, A.; Herwig, P.; Müllen, K.; Raabe, J. P. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1995**, 34, 1609.

Esta metodología se ha utilizado para acceder a HPAs de mayor tamaño y con variada topología, requiriéndose en cada caso la síntesis de un polifenileno adecuado como precursor.<sup>120</sup>

En su variante intermolecular, esta reacción ha sido frecuentemente empleada en la preparación de hexaalcoxitrifenilenos (HATs). Las interesantes propiedades físicas que resultan del empaquetamiento columnar de estas sustancias, hace que los HATs sean sin duda los compuestos más estudiados en el campo de los cristales líquidos discóticos (ver apartado 2.3.).<sup>121</sup>



ESQUEMA 50

El interés que han despertado los compuestos que presentan características de cristal líquido ha incentivado el desarrollo de nuevas metodologías de síntesis de derivados funcionalizados simétricamente y no simétricamente.<sup>122</sup>

#### 2.2.2.2. Fotociclaciones

Las ciclodeshidrogenaciones fotoquímicas de estilbenos y polifenilenos han sido muy utilizadas en la preparación de diversos tipos de HPAs.<sup>123</sup> Presentan serias limitaciones como las restricciones en el escalado de la reacción, al ser necesario

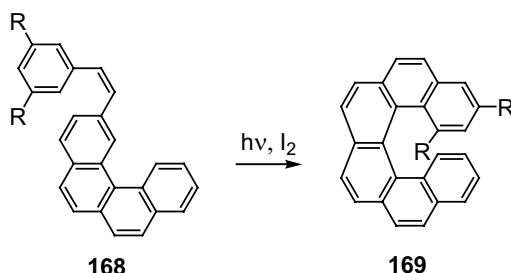
<sup>120</sup> Dötz, F.; Brand, J. D.; Ito, S.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7707.

<sup>121</sup> a) Laschewsky, A. *Adv. Mater.*, **1989**, 28, 1574. b) Voigt-Martin, I. G.; Durst, H.; Brzezinski, V.; Krug, H.; Kreuder, W.; Ringsdorf, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 323. c) Schönherr, H.; Kremer, F. J. B.; Kumar, S.; Rego, J. A.; Wolf, H.; Ringsdorf, H.; Jaschke, M.; Butt, H.-J.; Bamberg, E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 13051.

<sup>122</sup> a) Wright, P. T.; Gillies, I.; Kilburn, J. D. *Synthesis*, **1997**, 1007. b) Kumar, S.; Manickam, M. *Chem. Commun.*, **1997**, 1615.

<sup>123</sup> Mallory, F. B.; Mallory, C. W. *Org. React.*, **1984**, 30, 1.

llevarlas a cabo en condiciones muy diluidas (concentraciones  $< 10^{-2}$  M) para evitar procesos [2+2]. La reacción más estudiada ha sido la conversión de estilbenos en fenantrenos por irradiación con luz UV. De esta forma se convierte un 1,3,5-hexatrieno en un ciclohexadieno, en un proceso conrotatorio permitido fotoquímicamente. La adición de un oxidante en el medio de reacción ( $I_2$ ,  $FeCl_3$ ,...) permite la deshidrogenación y rearomatización de los productos formados. Como ejemplo, en el esquema 51 se muestra la ciclación fotoquímica del poliareno **168**, que conduce selectivamente a la formación del [6]heliceno **169**.<sup>124</sup> Los [n]helicenos constituyen unidades básicas especialmente adecuadas para la construcción de materiales orgánicos con extraordinarias propiedades quirales,<sup>125,126</sup> especialmente quiroópticas<sup>127</sup> y fluorescentes.<sup>128</sup> Estas propiedades quirales se incrementan con el aumento del número ( $n$ ) de anillos aromáticos fusionados en *orto*.



ESQUEMA 51

La ciclación fotoquímica es útil para aumentar considerablemente, en un sólo paso, la complejidad de los poliaenos, como se observa en el caso de la síntesis del [11]fenaceno **171** (Esquema 52), preparado con un 61% de rendimiento a partir del compuesto **170**.<sup>129</sup>

<sup>124</sup> Prinsen, W. J. C.; Hajee, C. A. J.; Laarhoven, W. H. *Polycyclic Arom. Compds.*, **1990**, 1, 21.

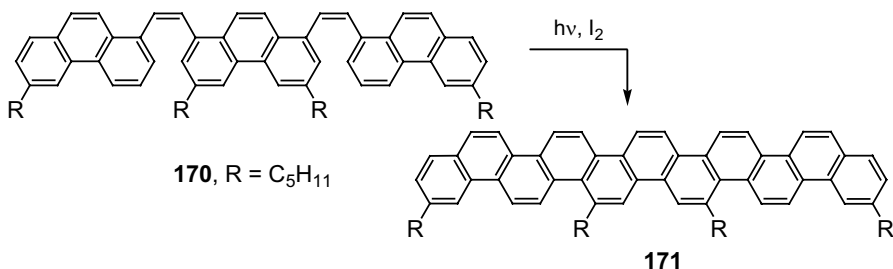
<sup>125</sup> Reetz, M. T.; Beuttenmüller, E. W.; Goddard, R. *Tetrahedron Lett.*, **1997**, 38, 3211.

<sup>126</sup> <http://www.foresight.org/conference/MNT6/Papers/Ernst/index.html>

<sup>127</sup> a) Laarhoven, W. H.; Prinsen, W. J. C. *Top. Curr. Chem.*, **1984**, 125, 63. b) Meurer, P. P.; Vogtle, F. *Top. Curr. Chem.*, **1985**, 127, 1. c) Nuckolls, C.; Katz, T. J.; Katz, G.; Collings, P. J.; Castellanos, L. J. *Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 79. d) Sioncke, S.; van Elshocht, S.; Verbiest, T.; Persoons, A.; Kauranen, M.; Phillips, K. E. S.; Katz, T. J. *J. Chem. Phys.*, **2000**, 113, 7578. e) Nishida, J.; Suzuki, T.; Ohkita, M.; Tsuji, T. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 3851. f) Verbiest, T.; Sioncke, S.; Vyklický, L.; Katz, T. J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 3882. g) Stone, M. T.; Fox, J. M.; Moore, J. S. *Org. Lett.*, **2004**, 6, 3317.

<sup>128</sup> Phillips, K. E. S.; Katz, T. J.; Jockusch, S.; Lovinger, A. J.; Turro, N. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2001**, 123, 11899.

<sup>129</sup> Mallory, F. B.; Butler, K. E.; Evans, A. C.; Brondyke, E. J.; Mallory, C. W.; Yang, C.; Ellenstein, A. J. *Am. Chem. Soc.*, **1997**, 119, 2119.

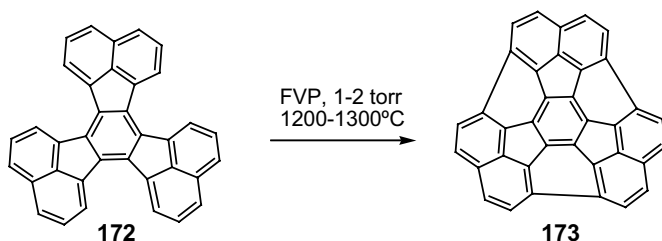


ESQUEMA 52

### 2.2.2.3. Termolisis (Flash Vacuum Pyrolysis, FVP)

Se trata de procesos pirólíticos a alta temperatura en fase gas, que producen ciclaciones acompañadas de pérdida o migración de hidrógeno. Las condiciones de reacción extremas proporcionan la energía de activación suficiente para promover ciclaciones endotérmicas que dan lugar a poliarenos tensionados, lo que ha encontrado especial aplicación en la preparación de sistemas policíclicos no planos, como los relacionados con los fullerenos, que poseen geometrías con superficies curvas.

A modo de ejemplo, el triacenaftotrifenileno (**173**, Esquema 53), de fórmula molecular  $C_{36}H_{12}$ , que contiene el 60% de los átomos de carbono necesarios para la formación de  $C_{60}$ , fue preparado a partir del decaciclino (**172**), aunque como es habitual en esta metodología, con un rendimiento extremadamente pobre (0.2%).<sup>130</sup>



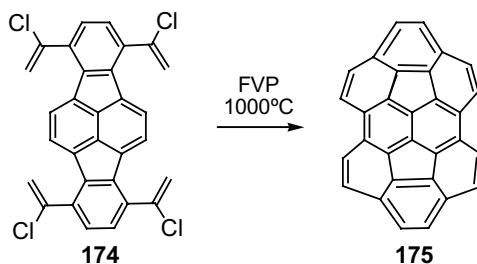
ESQUEMA 53

En ocasiones, la presencia de átomos de halógeno como sustituyentes en los poliarenos de partida puede facilitar ciclodeshidrogenaciones *vía* FVP que no se producirían sobre los análogos no sustituidos.<sup>131</sup> Un ejemplo de esta activación, aunque

<sup>130</sup> Scott, L. T.; Bratcher, M. S.; Hagen, S. J. *Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 8743.

<sup>131</sup> Plater, N. J. *Tetrahedron Lett.*, **1994**, 35, 6147.

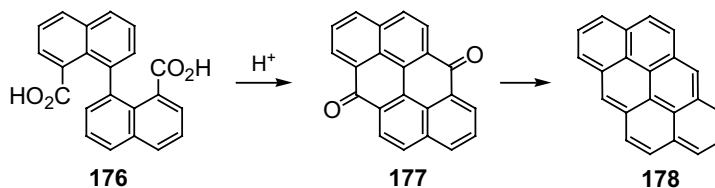
aplicada sobre un precursor en el que no todos los carbonos forman parte previamente de anillos bencénicos, es la síntesis del semibuckminsterfullereno **175** ( $C_{30}H_{12}$ ) a partir del compuesto **174** (Esquema 54).<sup>132</sup>



ESQUEMA 54

### 2.2.3. Ciclodeshidrataciones

Numerosos ejemplos de síntesis clásicas de sistemas policíclicos, utilizan como etapa clave una reacción de ciclación en medio ácido con pérdida de H<sub>2</sub>O. Los precursores pueden ser ácidos carboxílicos, cetonas, aldehídos o incluso alcoholes. En el esquema 55 se ilustra un ejemplo en el que dos ciclodeshidrataciones simultáneas permiten la transformación del binaftilo **176** en el dibenzo[*def,mno*]criseno (**178**).<sup>133</sup>



ESQUEMA 55

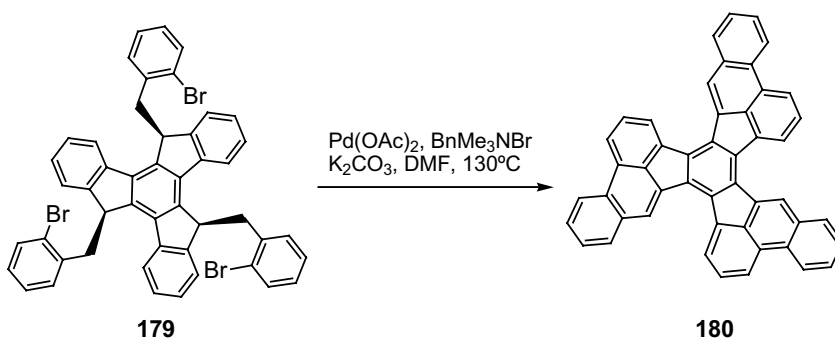
#### 2.2.4. Acoplamientos biarílicos

Se trata de procesos de ciclodeshidrohalogenación inter- o intramoleculares catalizados por metales de transición (Co, Ni, Pd,...). Las reacciones de arilación intramolecular más utilizadas actualmente son las promovidas por complejos de

<sup>132</sup> Rabideau, P. W.; Abouourazak, A. H.; Folsom, H. E.; Marcinow, Z.; Sygula, A.; Sygula, R. *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 7891.

<sup>133</sup> Ansell, L. L.; Rangaragan, T.; Burgess, W. M.; Eisenbraun, E. J.; Keen, G. W.; Haming, M. *Org. Prep. Proc. Internl.* **1976**, 8, 133.

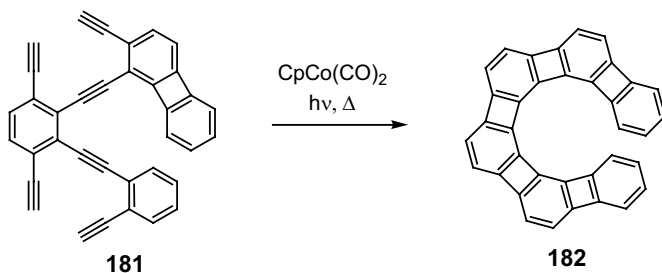
paladio. Mediante este método se preparó el poliareno **180**, potencial precursor del fullereno, a partir del truxeno trialquilado **179** (Esquema 56).<sup>134</sup>



ESQUEMA 56

### 2.2.5. Cicloadición de alquinos catalizada por cobalto

La aplicación de las reacciones de cicloadición [2+2+2] de alquinos catalizadas por complejos de  $\text{Co}(\text{I})$ , a la preparación de HPAs, se centran principalmente en la síntesis de  $[N]$ fenilenos.<sup>135</sup> Un ejemplo muy reciente de este tipo de reacción lo encontramos en la síntesis de [6]-, [7]-, [8]- y [9]fenilenos angulares, los primeros fenilenos con estructura helicoidal descritos (Esquema 57).<sup>136</sup>



ESQUEMA 57

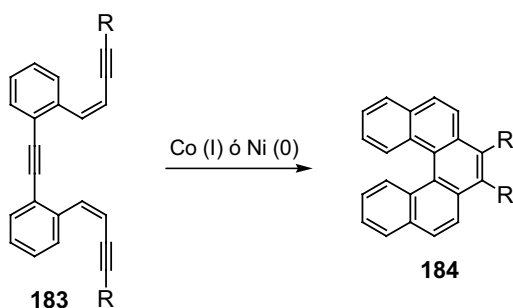
<sup>134</sup> de Frutos, Ó.; Gómez-Lor, B.; Granier, T.; Monge, M. A.; Gutiérrez-Puebla, E.; Echavarren, A. M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 204.

<sup>135</sup> Mohler, D. L.; Vollhardt, K. P. C. *Advances in Strain in Organic Chemistry*, Vol. 5; Halton, B. (Ed.), JAI, Londres, 1996, pág. 121.

<sup>136</sup> a) Han, S.; Bond, A. D.; Disch, R. L.; Holmes, D.; Schulman, J. M.; Teat, S. J.; Vollhardt, K. P. C.; Whitener, G. D. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2002**, 41, 3223. b) *id.*, 3227.



También se ha utilizado este tipo de reacción para la síntesis de helicenos (Esquema 58).<sup>137</sup>



ESQUEMA 58

### 2.2.6. Cicloadición [2+2+2] de arinos catalizada por Pd(0)

Nuestro grupo de investigación ha demostrado que el bencino y sus derivados, generados en determinadas condiciones, en presencia de una cantidad catalítica de Pd(0), experimentan cicloadición análoga a la mencionada anteriormente para alquinos, para dar los correspondientes trifenilenos (ver apartado 1.4.2).<sup>42a</sup> También se ha demostrado que en presencia de un alquino con deficiencia electrónica (acetilendicarboxilato de dimetilo, DMAD) pueden llevarse a cabo cocicloadiciones [2+2+2] selectivas para dar derivados del fenantreno o del naftaleno.<sup>42b</sup> La aplicación de estas reacciones a arinos policíclicos permite el acceso a sistemas poliaromáticos más complejos.<sup>92</sup> Por ejemplo, la generación del 9,10-dideshidrofenantreno (9,10-fenantrino, **89**) a partir del triflato de *o*-trimetilsililarilo **95** en presencia de Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>, condujo al hexabenzotrifenileno **96** con un excelente 68% de rendimiento.<sup>138,89</sup> Las condiciones suaves empleadas en la reacción permitieron aislar el conformero termodinámicamente menos estable de este compuesto, algo muy poco habitual en la química de este tipo de sistemas tensos.

<sup>137</sup> Teply, F.; Stará, I. G.; Starý, I.; Kollárovic, A.; Saman, D.; Rulisek, L.; Fiedler, P. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, 124, 9175.

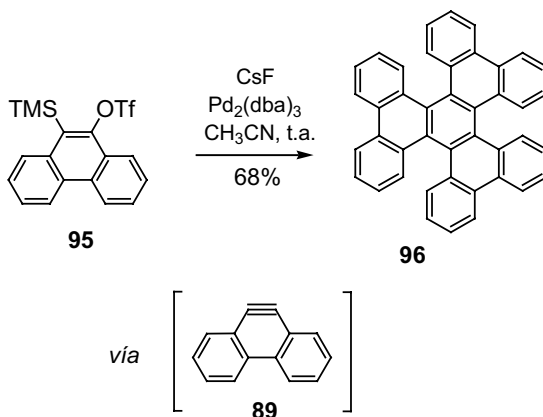
<sup>42a,b</sup> a) Peña, D.; Escudero, S.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 2659.

b) Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5827.

<sup>92</sup> Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *J. Org. Chem.*, **2000**, 65, 6944.

<sup>138</sup> Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Org. Lett.*, **1999**, 1, 1555.

<sup>89</sup> Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Org. Lett.*, **2000**, 2, 1629.



ESQUEMA 59

### 2.3. PROPIEDADES DE LOS HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS

El descubrimiento en la década de los años 70 de polímeros orgánicos conductores y semiconductores supuso el inicio de un área de investigación muy activa: el desarrollo de sistemas electrónicos orgánicos.<sup>139</sup> En los últimos 30 años, este campo se ha ampliado a sistemas  $\pi$  conjugados discretos de bajo peso molecular (LMW) como componentes activos en dispositivos electrónicos y optoelectrónicos,<sup>140</sup> como diodos emisores de luz (OLEDs), transistores de efecto de campo (OFETs) y células solares.<sup>141</sup> El parámetro más influyente en la función de los dispositivos es la movilidad de los transportadores de carga en estado sólido, que a su vez depende de la estabilización del orden macroscópico.<sup>142</sup>

<sup>139</sup> a) Shirakawa, H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2574. b) MacDiarmid, A. G. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2581. c) Heeger, A. J. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 2591.

<sup>140</sup> a) *Handbook of Conducting Polymers*, 2ª ed.; Skotheim, T. A.; Elsenbaumer, R. L.; Reynolds, J. R. (Eds.); Marcel Dekker, Inc.: New York, 1998. b) *Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics, and Engineering*, Hadzioannou, G.; van Hutten, P. F. (Eds.); Wiley-VCH: Weinheim, 2000. c) Hoebe, F. J. M.; Jonkhøj, P.; Meijer, E. W.; Schenning, A. P. H. J. *Chem. Rev.*, **2005**, 105, 1491.

<sup>141</sup> a) Adam, D.; Closs, F.; Frey, T.; Funhoff, D.; Haarer, D.; Ringsdorf, H.; Schuhmacher, P.; Siemensmeyer, K. *Physical Review Letters*, **1993**, 70, 457. b) Adam, D.; Schuhmacher, P.; Simmerer, J.; Haussling, L.; Siemensmeyer, K.; Etzbach, K. H.; Ringsdorf, H.; Haarer, D. *Nature*, **1994**, 371, 141. c) *Handbook of Conducting Polymers*, 2ª ed.; Skotheim, T. A.; Elsenbaumer, R. L.; Reynolds, J. R. (Eds.); Marcel Dekker, Inc.: New York, 1998. d) *Semiconducting Polymers: Chemistry, Physics, and Engineering*; Hadzioannou, G.; van Hutten, P. F. (Eds.); Wiley-VCH: Weinheim, 2000. e) Kumar, S. *Current Science*, **2002**, 82, 256. f) Oukachmih, M.; Destruel, P.; Seguy, I.; Ablart, G.; Jolinat, P.; Archambeau, S.; Mabiala, M.; Fouet, S.; Bock, H. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2005**, 85, 535.

<sup>142</sup> Sirringhaus, H.; Brown, P. J.; Friend, R. H.; Nielsen, M. M.; Bechgaard, K.; Langeveld-Voss, B. M. W.; Spiering, A. J. H.; Janssen, R. A. J.; Meijer, E. W.; Herwig, P.; de Leeuw, D. M. *Nature*, **1999**, 401, 685; *Chem. Rev.*, **2007**, 107, 745.

Dentro del campo de los nuevos materiales moleculares, han recibido especial atención moléculas de apariencia discótica que presentan comportamiento de cristal líquido.<sup>143</sup> Tras el descubrimiento por Chandrasekhar<sup>144</sup> de que algunos derivados del trifenileno podrían dar lugar a procesos de autoasociación para formar un nuevo tipo de mesofases, denominadas discóticas, se ha podido establecer que un buen número de compuestos caracterizados por un núcleo central aromático con cadenas alifáticas en la periferia dan lugar a la formación de mesofases.<sup>143e</sup>

El carácter de *cristal líquido* resulta de la microsegregación de los dos constituyentes: el carácter “cristalino” está promovido por la interacción entre los núcleos conjugados mientras que el carácter “líquido” tiene su origen en la movilidad de las cadenas alquílicas en la mesofase. El grado de orden de las mesofases y el intervalo de temperaturas en el que éstas existen dependen del tamaño y forma del núcleo central y de las cadenas periféricas, así como de las características electrónicas de ambos. Por otro lado, la sustitución periférica de los núcleos aromáticos por cadenas alifáticas favorece el control de la solubilidad y de su comportamiento térmico, factores que resultan esenciales para el procesado de estos materiales. Algunos ejemplos conocidos de estos materiales son los derivados del trifenileno de tipo **185**,<sup>145,121</sup> hexabenzocoronenos de tipo **164**,<sup>146</sup> porfirinas,<sup>147</sup> ftalocianinas<sup>148</sup> y bisimidias derivadas del perileno **187**.<sup>149</sup>

<sup>143</sup> a) Sage, I. C. *Handbook of Liquid Crystals*; Demus, D., Goodby, J., Gray, G. W., Spiess, H. W., Vill, V. (Eds.); Wiley-VCH: Weinheim, **1998**; Vol. 1, pág. 731. b) Watson, M. D.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K. *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1267. c) Bushby, R. J.; Lozman, O. R. *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, **2002**, 6, 569. d) Simpson, C. D.; Wu, J.; Watson, M. D.; Müllen, K. *J. Mater. Chem.*, **2004**, 14, 494. e) Chandrasekhar, S. *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2B; Demus, D.; Goodby, J.; Gray, G. W.; Spiess, H.-W.; Vill, V. (Eds.); Wiley-VCH, Weinheim, 1998, pág. 749.

<sup>144</sup> Chandrasekhar, S.; Sadashiva, B. K.; Suresh, K. A. *Pramana*, **1977**, 9, 471.

<sup>145</sup> a) Chandrasekhar, S. *Liq. Cryst.*, **1993**, 14, 3. b) Okazaki, M.; Kawata, K.; Nishikawa, H.; Negoro, M. *Polym. Adv. Technol.*, **2000**, 11, 398.

<sup>121</sup> a) Laschewsky, A. *Adv. Mater.*, **1989**, 28, 1574. b) Voigt-Martin, I. G.; Durst, H.; Brzezinski, V.; Krug, H.; Kreuder, W.; Ringsdorf, H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 323. c) Schönherr, H.; Kremer, F. J. B.; Kumar, S.; Rego, J. A.; Wolf, H.; Ringsdorf, H.; Jaschke, M.; Butt, H.-J.; Bamberg, E. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 13051.

<sup>146</sup> a) Herwig, P.; Kayser, C. W.; Müllen, K.; Spiess, H. W. *Adv. Mater.*, **1996**, 8, 510. b) Hill, J. P.; Jin, W.; Kosaka, A.; Fukushima, T.; Ichihara, H.; Shimomura, T.; Ito, K.; Hashizume, T.; Ishii, N.; Aida, T. *Science*, **2004**, 304, 1481. c) Pisula, W.; Kastler, M.; Wasserfallen, D.; Pakula, T.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 8074.

<sup>147</sup> Schenning, A. P. H. J.; Benneker, F. B. G.; Geurts, H. P. M.; Liu, X. Y.; Nolte, R. J. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1996**, 118, 8549.

<sup>148</sup> a) van Nostrum, C. F.; Picken, S. J.; Schouten, A.-J.; Nolte, R. J. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1995**, 117, 9957. b) Engelkamp, H.; Middelbeek, S.; Nolte, R. J. M. *Science*, **1999**, 284, 785.

<sup>149</sup> Würthner, F. *Chem. Commun.*, **2004**, 1564 y referencias citadas.

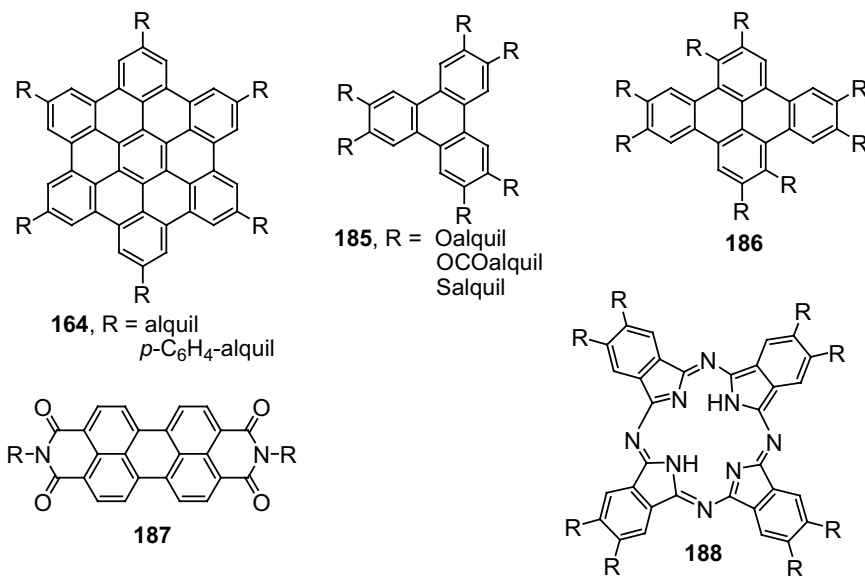


FIGURA 10

El estudio de la agregación de estas moléculas discóticas en disolución y en interfaces sólido-líquido permite predecir sus propiedades electrónicas.<sup>150</sup> Una característica de las moléculas discóticas que muestran propiedades mesomórficas es que las especies monoméricas se disponen en columnas monodimensionales, debido a interacciones de apilamiento de tipo  $\pi$ - $\pi$  entre los núcleos aromáticos, hecho que favorece los fenómenos de transporte de carga unidireccional.<sup>151</sup> Otro factor que favorece la estabilización de las columnas es la existencia de interacciones más fuertes que disminuyen la distancia de apilamiento,<sup>152</sup> como ocurre con los enlaces de hidrógeno.<sup>153</sup> En función de las interacciones intermoleculares establecidas se distinguen tres tipos de apilamiento columnar: ordenado, desordenado o inclinado. Además, las mesofases se pueden clasificar en función de la estructura cristalina

<sup>150</sup> Debije, M. G.; Piris, J.; de Haas, M. P.; Warman, J. M.; Tomovič, Ž.; Simpson, C. D.; Watson, M. D.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 4641.

<sup>151</sup> Pisula, W.; Tomovič, Ž.; Simpson, C. D.; Kastler, M.; Pakula, T.; Müllen, K. *Chem. Mater.*, **2005**, *17*, 4296.

<sup>152</sup> Liu, C. Y.; Bard, A. J. *Nature*, **2002**, *418*, 162.

<sup>153</sup> a) Beeson, J. C.; Fitzgerald, L. J.; Gallucci, J. C.; Gerkin, R. E.; Rademacher, J. T.; Czarnik, A. W. *J. Am. Chem. Soc.*, **1994**, *116*, 4621. b) Gearba, R. I.; Lehmann, M.; Levin, J.; Ivanov, D. A.; Koch, M. H. J.; Barberá, J.; Debije, M. G.; Piris, J.; Geerts, Y. H. *Adv. Mater.*, **2003**, *15*, 1614.

bidimensional en hexagonal, rectangular, oblicua y nemática.<sup>154</sup> En la Figura 11, a modo de ejemplo, se representa el modelo de empaquetamiento columnar hexagonal ordenado ( $\text{Col}_{\text{ho}}$ ).

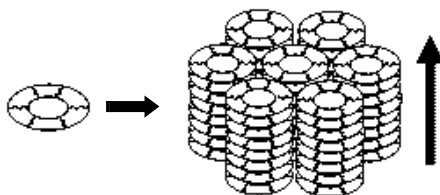


FIGURA 11

Las técnicas más usuales para el estudio del comportamiento como cristal líquido son la Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), la Microscopía Óptica con luz Polarizada (POM), difracción de rayos X (DRX)<sup>155</sup> y espectroscopía de RMN en estado sólido.<sup>156</sup> Por otro lado, el comportamiento de estas moléculas discóticas en disolución se estudia habitualmente con las técnicas de espectroscopía de RMN, *Light Scattering* (LS) y Osmometría de Presión de Vapor (VPO).<sup>157</sup> Otra técnica empleada para estudiar el comportamiento de estos compuestos inmovilizados sobre superficies es la Microscopía de Efecto Túnel (STM), que proporciona información sobre la distribución de monocapas.<sup>158</sup>

Los trifenilenos constituyen una familia muy conocida de HPAs que tienen una marcada tendencia a agregarse. Estos mesógenos discóticos constituyen buenos candidatos para una gran variedad de aplicaciones en dispositivos fotovoltaicos,<sup>159</sup> LEDs<sup>160</sup> y como sensores químicos.<sup>161</sup> La simetría molecular es considerada un factor

<sup>154</sup> Para una revisión reciente de cristales líquidos discóticos, ver: Laschat, S.; Baro, A.; Steinke, N.; Giesselmann, F.; Hägele, C.; Scalia, G.; Judele, R.; Kapatsina, E.; Sauer, S.; Schreivogel, A.; Tosoni, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 4832.

<sup>155</sup> a) Gearba, R.; Bondar, A. I.; Goderis, B.; Bras, W.; Ivanov, D. A. *Chem. Mater.*, **2005**, 17, 2825. b) Holst, H. C.; Pakula, T.; Meier, H. *Tetrahedron*, **2004**, 60, 6765.

<sup>156</sup> a) Fischbach, I.; Pakula, T.; Minkin, P.; Fechtenkotter, A.; Müllen, K.; Spiess, H. W.; Saalwachter, K. J. *Phys. Chem. B*, **2002**, 106, 6408. b) Fischbach, I.; Ebert, F.; Spiess, H. W.; Schnell, I. *Chem. Phys. Chem.*, **2004**, 5, 895.

<sup>157</sup> a) Moore, J. S. *Acc. Chem. Res.*, **1997**, 30, 402. b) Höger, S. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, **1999**, 37, 2685. c) Haley, M. M. *Top. Curr. Chem.*, **1999**, 201, 81. d) Bong, D. T.; Clark, T. D.; Granja, J. R.; Ghadiri, M. R. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2001**, 40, 988.

<sup>158</sup> Rabe, J. P.; Buchholz, S. *Science*, **1991**, 253, 424.

<sup>159</sup> Schmidt-Mende, L.; Fechtenkotter, A.; Müllen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D. *Science*, **2001**, 293, 1119.

<sup>160</sup> Freudenmann, R.; Behnisch, B.; Hanack, M. *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 1618.

<sup>161</sup> Boden, N.; Bushby, R. J.; Clements, J.; Movaghar, B. *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 2081.

determinante tanto en la estabilidad como en la organización en mesofases columnares y, por lo tanto, en sus propiedades. Se ha encontrado que el trifenileno **185a** (Figura 12) forma un organogel en ciclohexano en el que adopta una mesofase columnar rectangular y emite además fluorescencia. En el compuesto **185b** la funcionalización con grupos quirales favorece la formación de mesofases columnares quirales. Este tipo de mesofases columnares muestran propiedades ferroeléctricas interesantes.<sup>162</sup> Las moléculas de apariencia discótica pueden poseer cierto desorden orientacional, como en el caso del compuesto **189**, que forma una mesofase columnar hexagonal plástica.

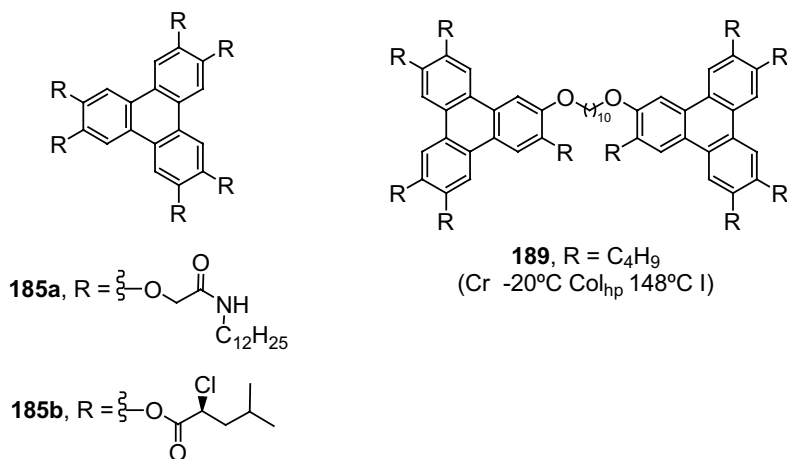


FIGURA 12

La extensión del sistema  $\pi$  favorece este tipo de agregaciones supramoleculares. A modo de ejemplo, en el grupo de Müllen se ha descrito la síntesis y el estudio de las propiedades mesomórficas de derivados sustituidos del hexabenzotrinitafleno (*supertrifenilenos*) **190**.<sup>163</sup> Se ha demostrado que forman mesofases columnares termotrópicas con temperaturas de transición considerablemente mayores que las observadas en derivados de trifenileno (**45**), resultado de las interacciones  $\pi$ - $\pi$  más eficaces que se dan en estos sistemas de conjugación extendida. También se ha visualizado mediante STM el autoensamblaje de estas moléculas sobre grafito, formando monocapas altamente ordenadas en forma de redes hexagonales bidimensionales.

<sup>162</sup> Heppke, G.; Krüerke, D.; Müller, M.; Bock, H. *Ferroelectrics*, **1996**, 179, 203.

<sup>163</sup> Yatabe, T.; Harbison, M. A.; Brand, J. D.; Wagner, M.; Müllen, K.; Samori, P.; Rabe, J. P. *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1519.

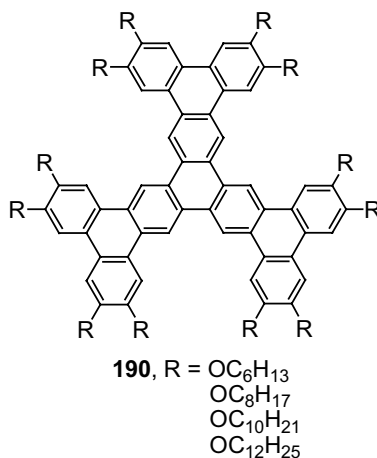


FIGURA 13

Cabe resaltar que en los últimos 10 años, los HPAs discóticos que más interés han despertado han sido los derivados de HBC (**148**).<sup>164</sup> Esto se debe a la elevada estabilidad, puntos de fusión elevados y baja reactividad química que muestran, en general, los hidrocarburos policíclicos aromáticos totalmente bencenoides (HPABs). La agregación de estas moléculas discóticas influye notablemente en el orden que adoptan en películas delgadas y en sus propiedades fotofísicas y electrónicas.<sup>165</sup> Así, mientras el HBC **191a** adopta una mesofase Col<sub>h</sub>, en el compuesto **191b** estas interacciones se estabilizan todavía más gracias al establecimiento de enlaces de hidrógeno. Por otro lado, el compuesto anfifílico **191c** es capaz de formar películas de Langmuir-Blodget. El uso de sustituyentes más o menos voluminosos permite controlar la autoasociación de los HBCs en disolución,<sup>166,167</sup> de manera que la modificación en la temperatura, la concentración y el disolvente influyen en los equilibrios de asociación. En el caso de grafenos de tamaño grande, la interacción entre los núcleos aromáticos

<sup>164</sup> Wu, J.; Pisula, W.; Müllen, K. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 718.

<sup>165</sup> a) Fleming, A. J.; Coleman, J. N.; Dalton, A. B.; Fechtenkötter, A.; Watson, M. D.; Müllen, K.; Byrne, H. J.; Blau, W. J. *J. Phys. Chem. B*, **2003**, *107*, 37. b) Bayer, A.; Hübner, J.; Kopitzke, J.; Oestreich, M.; Rühle, W.; Wendorff, J. H. *J. Phys. Chem. B*, **2001**, *105*, 4596. c) Marguet, S.; Markovitsi, D.; Millie, P.; Sigal, H.; Kumar, S. *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 4697.

<sup>166</sup> Wu, J.; Watson, M. D.; Zhang, L.; Wang, Z.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 177.

<sup>167</sup> Wu, J.; Fechtenkötter, A.; Gauss, J.; Watson, M. D.; Kastler, M.; Fechtenkötter, C.; Wagner, M.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 11311.

es muy fuerte<sup>168</sup> y resulta en una marcada capacidad de almacenamiento de carga tras la reducción con un metal alcalino.<sup>169</sup>

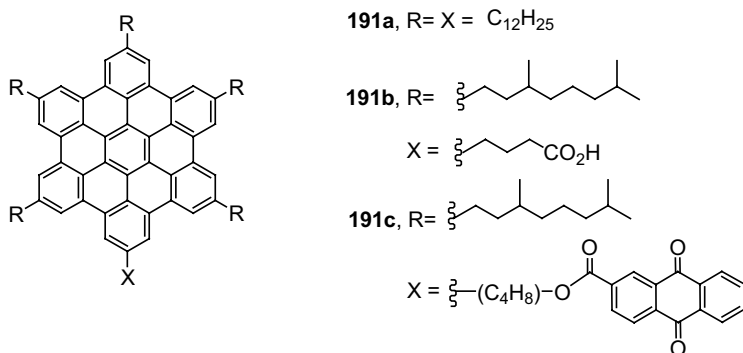


FIGURA 14

La formación de mesofases columnares no es exclusiva de moléculas de apariencia discótica ya que existen sistemas lineales y helicoidales que pueden adoptar este tipo de mesofase. Cabe destacar como ejemplos moléculas de estructura lineal como **192**,<sup>170</sup> helicenos funcionalizados **193**<sup>171</sup> o los compuestos de tipo **194**.<sup>172</sup>

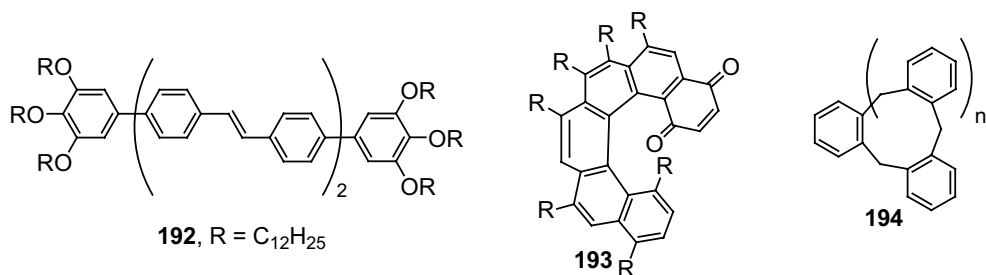


FIGURA 15

<sup>168</sup> Simpson, C. D.; Brand, J. D.; Berresheim, A. J.; Przybilla, L.; Räder, H. J.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.*, **2000**, *8*, 1424.

<sup>169</sup> Megahead, S.; Scosati, B. *J. Power Sources*, **1994**, *51*, 79.

<sup>170</sup> a) Lincker, F.; Bourgun, P.; Masson, P.; Didier, P.; Guidoni, L.; Bigot, J.-Y.; Nicoud, J.-F.; Donnio, B.; Guillon, D. *Org. Lett.*, **2005**, *7*, 1505. b) Ribeiro, A. C.; Heinrich, B.; Cruz, C.; Nguyen, H. T.; Diele, S.; Schröder, M. W.; Guillon, D. *Eur. Phys. J. E*, **2003**, *10*, 143.

<sup>171</sup> a) Nuckolls, C.; Katz, T. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 9541. b) Nuckolls, C.; Katz, T. J. *J. Am. Chem. Soc.*, **1998**, *120*, 9541. c) Vyklicky, L.; Eichhorn, S. H.; Katz, T. J. *Chem. Mater.*, **2003**, *15*, 3594.

<sup>172</sup> a) Zimmermann, H.; Poupko, R.; Luz, Z.; Billard, J. Z. *Naturforsch. A*, **1985**, *40*, 149. b) Percec, V.; Cho, C. G.; Pugh, C. J. *Mater. Chem.*, **1991**, *1*, 217. c) Spielberg, N.; Sarkar, M.; Luz, Z.; Poupko, R.; Billard, J.; Zimmermann, H. *Liq. Cryst.*, **1993**, *15*, 311. d) Budig, H.; Diele, S.; Göring, P.; Paschke, R.; Sauer, C.; Tschierske, C. *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, **1994**, 2359. e) Lunkwitz, R.; Tschierske, C.; Diele, S. *J. Mater. Chem.*, **1997**, *7*, 2001.



## 2.4. APLICACIONES DE LOS HIDROCARBUROS POLICÍCLICOS AROMÁTICOS EN LA CIENCIA DE MATERIALES

El enorme impulso que en los últimos años ha recibido la química de los HPAs, se debe al descubrimiento de nuevos alótropos del carbono, como los fullerenos<sup>109,173</sup> o los nanotubos de carbono<sup>174</sup> (Figura 16) lo que ha significado una evolución hacia estructuras tridimensionales hasta entonces desconocidas. Paralelamente, los trabajos relacionados con la síntesis y propiedades de poliarenos de conjugación extendida que constituyen subunidades de grafito de estructura molecular definida o grafenos, o los estudios sobre la agregación supramolecular de distintos tipos de HPAs, son temas del máximo interés actual, debido sobre todo a las aplicaciones en nanotecnología o en química de nuevos materiales.

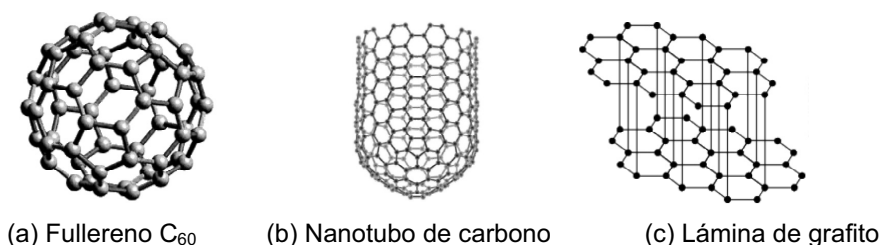


FIGURA 16

Los fullerenos (a; Figura 16) constituyen una familia de moléculas compuestas únicamente por átomos de carbono y poseen una estructura molecular discreta con una elevada simetría, donde los responsables de la concavidad en el fullereno C<sub>60</sub><sup>175</sup> y fullerenos superiores son los anillos pentagonales. Desde su descubrimiento,<sup>109a</sup> la química de los fullerenos, especialmente centrada en el C<sub>60</sub>, ha experimentado un desarrollo enorme. El C<sub>60</sub> presenta la reactividad de una poliolefina deficiente en electrones.<sup>176</sup> Así, la obtención de polímeros u oligómeros que incluyen moléculas de C<sub>60</sub><sup>177</sup> proporcionan materiales con potenciales aplicaciones en recubrimientos de superficies y dispositivos fotoconductores, en la creación de nuevas redes moleculares

<sup>109</sup> a) Kroto, H. W.; Heath, J. R.; O'Brien, S. C.; Curl, R. F.; Smalley, R. E. *Nature*, **1985**, 318, 162. b) Kroto, H. W.; Allaf, A. W.; Balm, S. P. *Chem. Rev.*, **1991**, 91, 1213. c) Smalley, R. E. *Acc. Chem. Res.*, **1992**, 25, 98.

<sup>173</sup> Braan, T.; Schubert, A. P.; Kostoff, R. N. *Chem. Rev.*, **2000**, 100, 23.

<sup>174</sup> a) Iijima, S. *Nature*, **1991**, 354, 56. b) Ajayan, P. M.; *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 1787.

<sup>175</sup> Yoshida, Z.; Osawa, E. *Aromaticity*, Kagakudojin: Kyoto, **1971**, pág. 174.

<sup>176</sup> Hirsch, A. *The Chemistry of the Fullerenes*, Thieme Verlag, New York, 1994.

<sup>177</sup> Prato, M. *J. Mater. Chem.*, **1997**, 7, 1097.

y en la preparación de sistemas fotovoltaicos orgánicos.<sup>178</sup> En el campo de los cristales líquidos también resultan llamativos ya que proporcionan una gran estabilidad térmica.<sup>179</sup>

Otros alótropos del carbono que han destacado por sus importantes propiedades son los nanotubos de carbono (CNTs). El descubrimiento de los nanotubos de carbono por Iijima<sup>174a</sup> en el año 1991 ha estimulado el desarrollo de su investigación en la ciencia de materiales, que ha centrado su atención en el estudio de las excelentes propiedades físicas y químicas que muestran estos alótropos de carbono. Se obtienen por varios métodos: vaporización de grafito por descarga eléctrica, ablación láser, deposición de especies carbonosas en fase vapor (CVD) o usando monóxido de carbono como fuente de carbón (HiPCO).

El estudio de sistemas policíclicos de conjugación extendida discretos para el desarrollo de materiales electro- y fotoactivos también es un campo de máxima actualidad y gran interés tecnológico, en el que destacan los HPAs de apariencia discótica. Por ejemplo, se ha descubierto que moléculas polimerizables derivadas de trifenileno como **185c** (Figura 17), que forman mesofases nemáticas discóticas (N<sub>D</sub>), encuentran aplicación en dispositivos de cristal líquido (LCD) con tecnología TFT/TN.<sup>145b</sup>

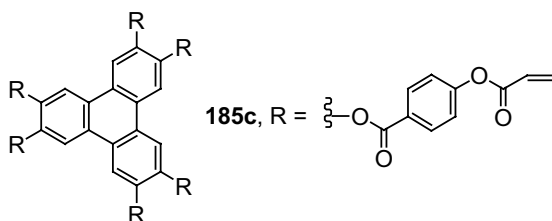


FIGURA 17

La formación de apilamientos columnares con distancias intermoleculares de aproximadamente 3.5 Å tiene importantes consecuencias a nivel supramolecular. El

<sup>178</sup> a) Nierengarten, J.-F.; Eckert, J.-F.; Nicoud, J.-F.; Ouali, L.; Krasnikov, V.; Hadziioannou, G. *Chem. Commun.*, **1999**, 617. b) Segura, J. L.; Martín, N. *Tetrahedron Lett.*, **1999**, 40, 3239. c) Eckert, J.-F.; Nicoud, J.-F.; Nierengarten, J.-F.; Liu, S.-G.; Echegoyen, L.; Barigelletti, F.; Armaroli, N.; Ouali, L.; Krasnikov, V.; Hadziioannou, G. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7467. d) Segura, J. L.; Gómez, R.; Martín, N.; Luo, C.; Guldi, D. M. *Chem. Commun.*, **2000**, 701. e) Segura, J. L.; Martín, N.; Guldi, D. M. *Chem. Soc. Rev.*, **2005**, 34, 31.

<sup>179</sup> a) Chuard, T.; Deschenaux, R. *Helv. Chim. Acta*, **1996**, 79, 736. b) Deschenaux, R.; Even, M.; Guillon, D. *Chem. Commun.*, **1998**, 537.

<sup>174a</sup> Iijima, S. *Nature*, **1991**, 354, 56.

<sup>145b</sup> Okazaki, M.; Kawata, K.; Nishikawa, H.; Negoro, M. *Polym. Adv. Technol.*, **2000**, 11, 398.

solapamiento de las nubes  $\pi$  de moléculas sucesivas en la columna da lugar a una elevada capacidad de transporte de cargas en la dirección del eje columnar, es decir, genera un conductor unidimensional. Para algún derivado del hexabenzocoroneno (HBC), se han medido valores de movilidad de hasta  $0.5 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , tres o cuatro órdenes de magnitud mayor que la demostrada por polímeros conjugados.<sup>180</sup> Estudios teóricos y experimentales indican que la capacidad de transporte de cargas está relacionada con distintos factores estructurales.<sup>181</sup> Así, la capacidad de transporte es mayor cuanto mayor sea el solapamiento, efecto que se consigue a mayor tamaño del núcleo aromático central y cuando las cadenas periféricas son de tipo tioéter en lugar de éter. El control de estas variables ha permitido el desarrollo de compuestos con capacidad de formación de mesofases columnares con una elevada conductividad unidimensional.<sup>143b,c</sup> Grupos como el del profesor Klaus Müllen trabajan activamente en el desarrollo de aplicaciones de estas mesofases como transportadores de carga en células fotovoltaicas, LEDs y transistores de efecto de campo (FETs).<sup>159</sup>

La introducción de sistemas conjugados como sustituyentes del núcleo de HBC influye en su modo de agregación y en sus propiedades electroópticas. Así, los compuestos **195b** y **195c** forman apilamientos helicoidales<sup>166</sup> mientras que los compuestos **195d** y **195b** adoptan un apilamiento columnar coaxial, permitiendo un transporte de carga de “doble cable” (Figura 18).<sup>182</sup>

<sup>180</sup> van de Craats, A. M.; Warman, J. M.; Fechtenkötter, A.; Brand, J. D.; Harbison, M. A.; Müllen, K. *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 1469.

<sup>181</sup> Lemaire, V.; da Silva Filho, D. A.; Coropceanu, V.; Lehmann, M.; Geerts, Y.; Piris, J.; Debije, M. G.; van de Craats, A. M.; Senthilkumar, K.; Siebbeles, L. D. A.; Warman, J. M.; Brédas, J.-L.; Cornil, J. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 3271.

<sup>143b,c</sup> b) Watson, M. D.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K. *Chem. Rev.*, **2001**, *101*, 1267. c) Simpson, C. D.; Wu, J.; Watson, M. D.; Müllen, K. *J. Mater. Chem.*, **2004**, *14*, 494.

<sup>159</sup> Schmidt-Mende, L.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D. *Science*, **2001**, *293*, 1119.

<sup>166</sup> Wu, J.; Watson, M. D.; Zhang, L.; Wang, Z.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, *126*, 177.

<sup>182</sup> a) Lee, M.; Kim, J.; Peleshanko, S.; Larson, K.; Yoo, Y.; Vaknin, D.; Markutsya, S.; Tsukruk, V. V. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 9121. b) Wu, J.; Baumgarten, M.; Debije, M. G.; Warman, J. M.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2004**, *43*, 5331.

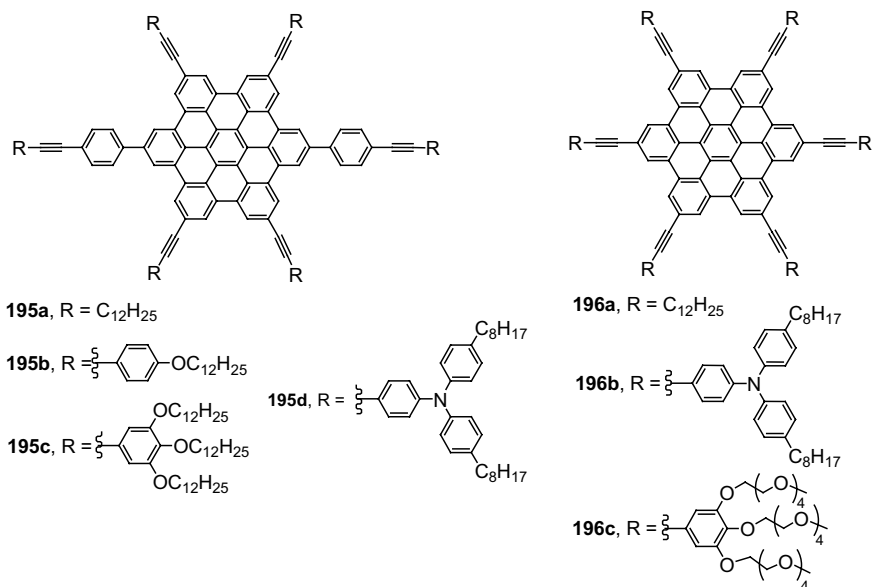


FIGURA 18

La interacción con otras moléculas, como  $C_{60}$  da lugar a HBCs no planares con una conformación “doble cóncavo”.<sup>183</sup> Así, el compuesto **197** actúa como un buen anfitrión del fullereno gracias al establecimiento de interacciones electrostáticas y de tipo Van der Waals (Figura 19).

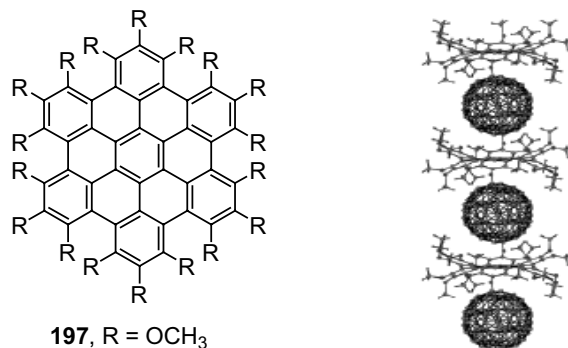


FIGURA 19

<sup>183</sup> Wang, Z.; Dötz, F.; Enkelmann, V.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 1247.

Los HPAs de conjugación extendida, especialmente los que poseen peso molecular elevado, pueden ser considerados fragmentos de grafito o grafenos.<sup>184</sup> Su estructura se basa en la unión de átomos de carbono con hibridación  $sp^2$  formando anillos de benceno fusionados en dos dimensiones, como ocurre en el hexabenzocoroneno (HBC). Los grafenos han destacado como semiconductores muy atractivos para su aplicación en dispositivos electrónicos si se evalúan las movilidades de portadores de carga detectados por la técnica PR-TRMC. En estos casos, la movilidad de cargas experimenta un incremento considerable, encontrándose valores de hasta  $1.1 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$  para materiales basados en HBC.<sup>185,180</sup>

Las estructuras que adoptan estos grafenos y su elevada estabilidad en la mesofase los cualifica como precursores de micro- y nanoestructuras de carbono novedosas,<sup>186a,d</sup> obtenidas a través de procesos de pirólisis.<sup>186b,c</sup> La termólisis de complejos HBC-cobalto en estado sólido ha permitido aislar CNTs de pared múltiple con una conversión prácticamente cuantitativa.<sup>187</sup>

En resumen, la importancia de los HPAs en distintas áreas de la ciencia y la tecnología hace que su estudio se encuentre en un momento de máxima vigencia. La necesidad de disponer de HPAs de diversas estructuras, en cantidades suficientes para su estudio y en forma pura, ha impulsado el desarrollo de nuevos métodos de síntesis para estos compuestos.

<sup>184</sup> Para revisiones recientes de grafenos ver: a) Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, *44*, 5592. b) Wu, J.; Pisula, W.; Müllen, K. *Chem. Rev.*, **2007**, *107*, 718.

<sup>185</sup> van de Craats, A. M.; Warman, J. M.; Müllen, K.; Geerts, Y.; Brand, J. *Adv. Mater.*, **1998**, *10*, 36.

<sup>180</sup> van de Craats, A. M.; Warman, J. M.; Fechtenkötter, A.; Brand, J. D.; Harbison, M. A.; Müllen, K. *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 1469.

<sup>186</sup> a) Li, Z.; Jaroniec, M.; Lee, Y. J.; Radovic, L. R. *Chem. Commun.*, **2002**, 1346. b) Gherghel, L.; Kübel, C.; Lieser, G.; Räder, H. J.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 13130. c) Steinhart, M.; Zimmermann, S.; Goring, P.; Schaper, A. K.; Gosele, U.; Weder, C.; Wendorff, J. H. *Nano Lett.*, **2005**, *5*, 429. d) Yoon, S. B.; Chai, G. S.; Kang, S. K.; Yu, J.-S.; Gierszal, K. P.; Jaroniec, M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, *127*, 4188.

<sup>187</sup> Wu, J.; El Hamaoui, B.; Li, J.; Zhi, L.; Kolb, U.; Müllen, K. *Small*, **2005**, *1*, 210.



## **OBJETIVOS**





### 3. OBJETIVOS

Se han planteado como objetivos principales de este trabajo de Tesis Doctoral la síntesis de trifenilenos de conjugación extendida mediante reacciones de cicloadición [2+2+2] catalizadas por Pd(0) de arinos derivados de trifenileno, y el estudio de las propiedades mesomórficas de los hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs) obtenidos. El trabajo realizado se ha concretado en tres objetivos:

1. Síntesis de precursores del 1,2-dideshidrotrifenileno, del 2,3-dideshidrotrifenileno y de 2,3-dideshidrotrifenilenos sustituidos. De acuerdo con la experiencia previa de nuestro grupo de investigación, se considerarán precursores adecuados los correspondientes triflatos de *o*-(trimetilsilil)trifenileno.
2. Estudio de las reacciones de cicloadición [2+2+2] catalizadas por paladio de los arinos derivados del trifenileno. Se estudiará la generación de estos trifenilinos a partir de los precursores anteriormente citados y su participación en reacciones de cicloadición [2+2+2] y de cocicloadición [2+2+2] con alquinos deficientes en electrones y con otros arinos, ambas catalizadas por Pd(0). La aplicación de esta metodología nos permitirá acceder a sistemas policíclicos estructuralmente interesantes.
3. Estudio de las propiedades mesomórficas de los nuevos sistemas sintetizados. Se evaluarán las propiedades de cristal líquido de algunos de los sistemas policíclicos obtenidos. Estas propiedades, derivadas de las interacciones intermoleculares, se estudiarán mediante el análisis espectroscópico en disolución, difracción de rayos X y otras técnicas habituales en el estudio de las propiedades mesomórficas. También se evaluarán las propiedades de emisión de fluorescencia de estos compuestos.



***TRABAJO REALIZADO***



## 4. TRABAJO REALIZADO

### 4.1. SÍNTESIS DE PRECURSORES DE ARINOS DERIVADOS DEL TRIFENILENO

En los últimos diez años nuestro grupo de investigación ha demostrado que los arinos pueden participar en reacciones catalizadas por metales de transición. Particularmente, se ha descrito la participación del bencino y de otros arinos monocíclicos o policíclicos en reacciones de cicloadición [2+2+2] catalizadas por complejos de paladio (0),<sup>42</sup> las cuales constituyen los primeros ejemplos de reacción de estas especies inestables en procesos catalizados por complejos metálicos. La aplicación de esta reacción de cicloadición a arinos policíclicos, constituye un nuevo método de construcción de hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs) complejos.<sup>89,92,93,138</sup> Continuando en esta línea, y teniendo en cuenta los antecedentes de síntesis de poliarenos descritos por nuestro grupo, consideramos este método útil para el acceso a derivados de trifenileno de conjugación extendida, objetivo sintético del presente proyecto de tesis. Los trifenilenos y derivados han despertado un enorme interés en el campo de los materiales moleculares. Son HPAs totalmente bencenoides, característica que les confiere una gran estabilidad y convierte a los trifenilenos y a sus derivados en materiales atractivos para su aplicación en dispositivos electrónicos y ópticos.<sup>188</sup>

En el presente trabajo nos proponemos sintetizar nuevas estructuras policíclicas de conjugación extendida mediante reacciones de cicloadición catalizadas por paladio de arinos derivados del trifenileno, el 1,2-dideshidrotrifenileno (**198**) y el 2,3-dideshidrotrifenileno (**202a**). En la búsqueda de materiales fácilmente procesables, con propiedades ópticas y electrónicas de interés, estudiaremos también los productos de cicloadición [2+2+2] de arinos sustituidos con cadenas alcoxílicas **202b-d**. Cabe

<sup>42</sup> a) Peña, D.; Escudero, S.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 2659. b) Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5827. c) Guitián, E.; Pérez, D.; Peña, D. *Topics in Organometallic Chemistry*, Vol. 14; Tsuji, J. (Ed.); Springer Verlag, Weinheim, 2005, pág. 109.

<sup>89</sup> Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Org. Lett.*, **2000**, 2, 1629.

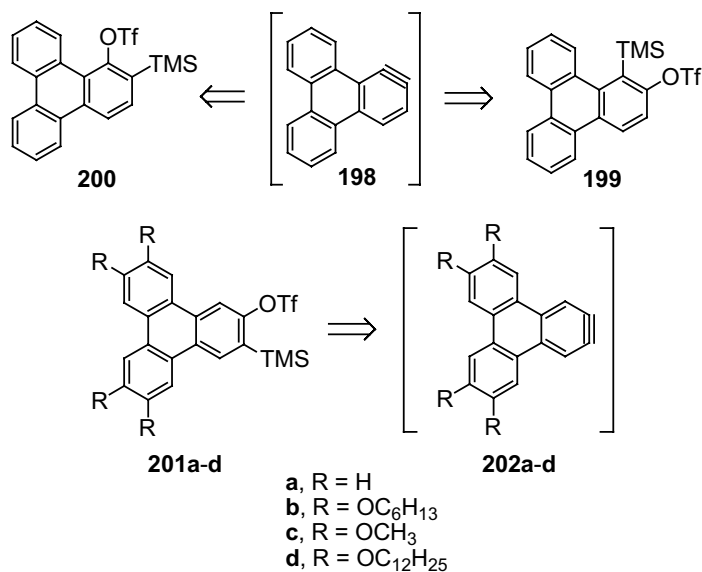
<sup>92</sup> Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *J. Org. Chem.* **2000**, 65, 6944.

<sup>93</sup> Iglesias, B.; Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Synlett*, **2002**, 486.

<sup>138</sup> Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Org. Lett.*, **1999**, 1, 1555.

<sup>188</sup> a) Dalcanale, E.; Vosel, A. D.; Levelut, A. M.; Malthete, J. *Liq. Cryst.*, **1991**, 10, 185. b) Adam, D.; Schuhmacher, P.; Simmerer, J.; Haussling, L.; Siemensmeyer, K.; Etzbach, K. H.; Ringsdorf, H.; Haarer, D. *Nature*, **1994**, 371, 141. c) Leenhouts, F. *Jpn. J. Appl. Phys. Part 2 - Lett.*, **2000**, 39, L741. d) Okazaki, M.; Kawata, K.; Nishikawa, H.; Negoro, M. *Polym. Adv. Technol.*, **2000**, 11, 398. e) Schmidt-Mende, L.; Fechtenkötter, K.; Müllen, K.; Moons, E.; Friend, R. H.; MacKenzie, J. D. *Science*, **2001**, 293, 1119.

destacar que la generación de los arinos derivados del trifenileno no ha sido descrita en la bibliografía, aunque sí se ha publicado un estudio computacional sobre la estabilidad relativa de estos arinos policíclicos.<sup>189</sup> La síntesis de los precursores adecuados de estos arinos (Esquema 60) constituye, por lo tanto, un importante objetivo en sí mismo, al que dedicaremos el presente apartado de esta memoria.



ESQUEMA 60

La segunda parte de este trabajo consiste en el estudio de la participación del 1,2-dideshidrotifenileno (**198**) y de los 2,3-dideshidrotifenilenos (**202a-d**) en reacciones de cicloadición [2+2+2] catalizadas por Pd(0). Por último, en la tercera parte se describen las propiedades supramoleculares de los derivados de conjugación extendida obtenidos a través de este método.

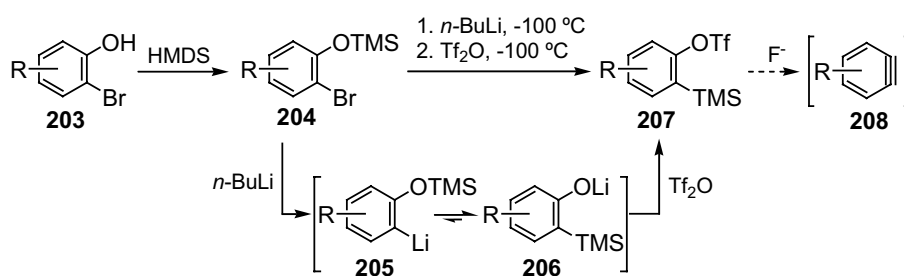
#### 4.1.1. Síntesis de los precursores del 1,2-dideshidrotifenileno (**198**) y el 2,3-dideshidrotifenileno (**202a**)

De acuerdo con los precedentes descritos en el estudio de las reacciones de cicloadición [2+2+2] de arinos catalizadas por complejos metálicos, se seleccionó como método de generación de los arinos el tratamiento con ión fluoruro de los

<sup>189</sup> Ford, G. P.; Biehl, E. R. *Tetrahedron Lett.*, **1995**, 36, 3663.

correspondientes triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo **207**. Se trata de un método de generación que transcurre en condiciones de reacción muy suaves, a temperatura ambiente, y en ausencia de bases fuertes o agentes oxidantes. Habitualmente la generación se lleva a cabo empleando CH<sub>3</sub>CN como disolvente y CsF como fuente de fluoruro. La baja solubilidad del CsF en CH<sub>3</sub>CN induce una generación lenta del arino, muy conveniente para el desarrollo de la reacción catalizada por complejos metálicos.<sup>42a</sup>

Los triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo son, en general, fácilmente accesibles a partir de los correspondientes *o*-bromofenoles. En concreto, nuestro grupo de investigación ha desarrollado un procedimiento muy eficaz que permite obtener los triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo **207** en un único paso a partir de los correspondientes sililéteres **204**, por tratamiento secuencial de los mismos con *n*-BuLi y Tf<sub>2</sub>O a -100°C.<sup>31</sup> Este procedimiento experimental se ha empleado con éxito para la síntesis de diversos precursores de derivados del bencino y de arinos policíclicos.



ESQUEMA 61

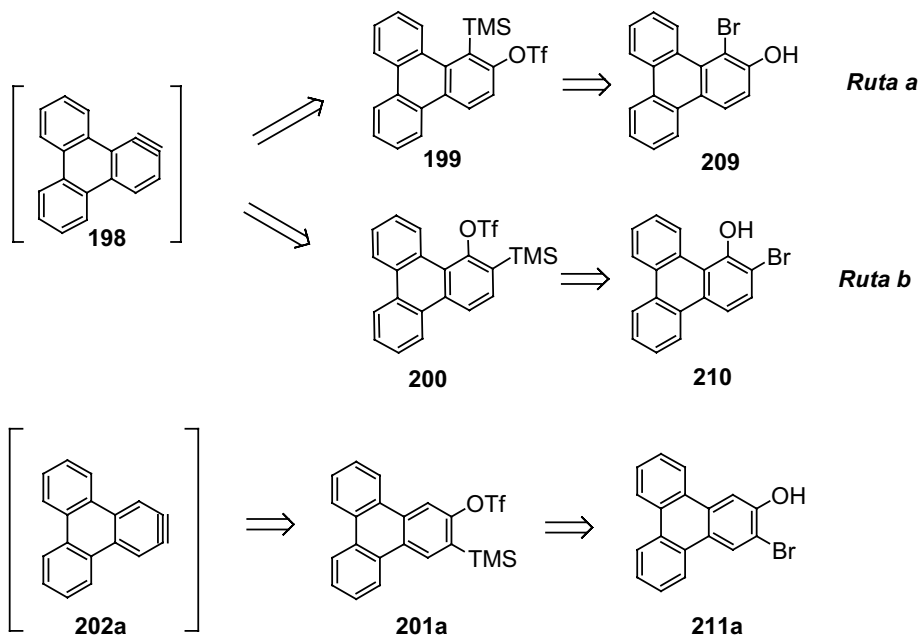
El tratamiento de **204** con *n*-BuLi produce el intercambio halógeno-metal para formar **205** que sufre la migración del grupo TMS desde el oxígeno a la posición metalada en *orto*. Seguidamente, el fenóxido formado **206** es atrapado a -100°C con Tf<sub>2</sub>O dando lugar al triflato **207** (Esquema 61). Realizando la adición del *n*-BuLi a -100°C se evitan reacciones secundarias tales como el ataque del organometálico al grupo TMS o la polimerización del THF inducida por Tf<sub>2</sub>O o TfOH.

Por analogía con los precedentes que hemos indicado, los arinos **198** y **202a** podrían generarse a partir de los triflatos mostrados en el esquema 62. Serían precursores de **198** los triflatos isoméricos **199** y **200**, que se prepararían fácilmente a

<sup>42a</sup> Peña, D.; Escudero, S.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 2659.

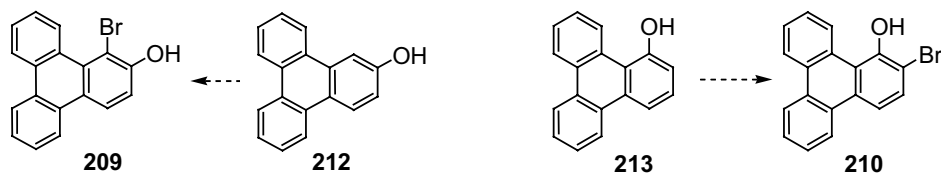
<sup>31</sup> Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synthesis*, **2002**, 1454.

partir del 1-bromo-2-trifenilenol (**209**, *ruta a*) y del 2-bromo-1-trifenilenol (**210**, *ruta b*), respectivamente. El precursor del 2,3-dideshidrotрифenileno (**202a**) sería el triflato **201a**, que se obtendría a partir del 3-bromo-2-trifenilenol (**211a**).



ESQUEMA 62

La síntesis de los *o*-bromotрифenilenoles **209** y **210** podría llevarse a cabo mediante bromación regioselectiva del 2-trifenilenol (**212**) y del 1-trifenilenol (**213**), respectivamente (Esquema 63). Aunque la síntesis de ambos trifenilenoles está descrita en bibliografía,<sup>190</sup> tratamos de sintetizarlos aplicando nuestra metodología basada en la cicloadición [2+2+2] de arinos, tal y como se describe a continuación.



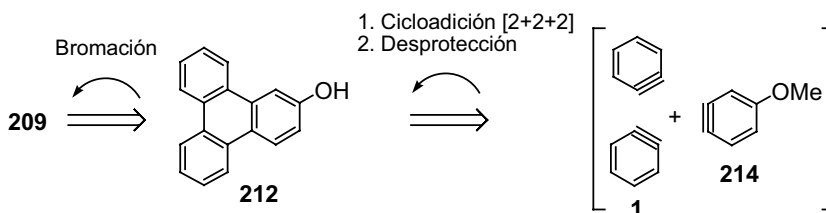
ESQUEMA 63

<sup>190</sup> a) Rapson, W. S. *J. Chem. Soc.*, **1941**, 15. b) Charles, H. C.; Baker, R. J.; Trefonas, L. M.; Griffin, G. W. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1980**, 22, 1075. c) Thakker, D. R.; Boehlert, C.; Mirsadeghi, S.; Levin, W.; Ryan, D. E.; Thomas, P. E.; Yagi, H.; Pannell, L. K.; Sayer, J. M.; Jerina, D. M. *J. Biol. Chem.*, **1988**, 263, 98.



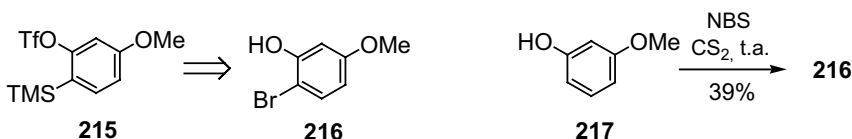
#### 4.1.1.1. Intento de síntesis del 2-trifluorometanosulfonato de 1-(trimetilsilil)trifenilenilo (199) vía el 1-bromo-2-trifenilenol (209) [Ruta a]

La síntesis del 1-bromo-2-trifenilenol (**209**) se planteó mediante bromación regioselectiva del 2-trifenilenol (**212**), el cual se podría obtener a través de la cocicloaddición [2+2+2] catalizada por Pd(0) de dos unidades de bencino (**1**) con una unidad de 4-metoxibencino (**214**), seguida de la hidrólisis del éter metílico (Esquema 64).



ESQUEMA 64

Se planteó la síntesis del triflato **215**, precursor del 4-metoxibencino (**214**), a partir del 2-bromo-5-metoxifenol (**216**). Este sustrato, al tratarse de un reactivo no comercial, se sintetizó mediante una bromación *orto*-regioselectiva a partir del 3-metoxifenol (**217**) comercial. La bromación del fenol **217** se llevó a cabo siguiendo un procedimiento descrito en bibliografía, empleando N-bromosuccinimida (NBS) en CS<sub>2</sub>.<sup>191</sup>



ESQUEMA 65

Se obtuvo así el 2-bromo-5-metoxifenol (**216**) con un 39% de rendimiento, los derivados dibromados **218** y **219**, y se recuperó un 39% de sustancia de partida. El espectro de <sup>1</sup>H-RMN de **216** muestra un doblete a 7.32 ppm (*J* = 8.9 Hz), un doblete a 6.60 ppm (*J* = 2.9 Hz) y un doblete a 6.42 ppm (*J* = 8.8 y 2.9 Hz) que integran por un hidrógeno cada uno. Además, aparece la señal del grupo OH a 5.46 ppm y la señal del metoxilo a 3.77 ppm. En el espectro de masas se aprecia el conjunto isotópico

<sup>191</sup> Carreño, M. C.; Ruano, J. L.; Sanz, G.; Toledo, M. A.; Urbano, A. *Synlett*, **1997**, 1241.

típico de los compuestos monobromados a  $m/z$  204 ( $^{81}\text{Br}$ ) y 202 ( $^{79}\text{Br}$ ) con intensidad relativa 1:1.

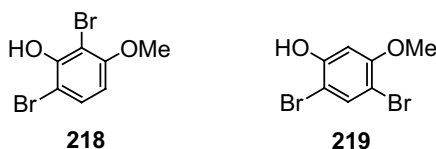
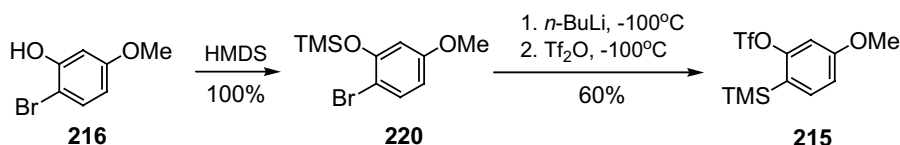


FIGURA 22

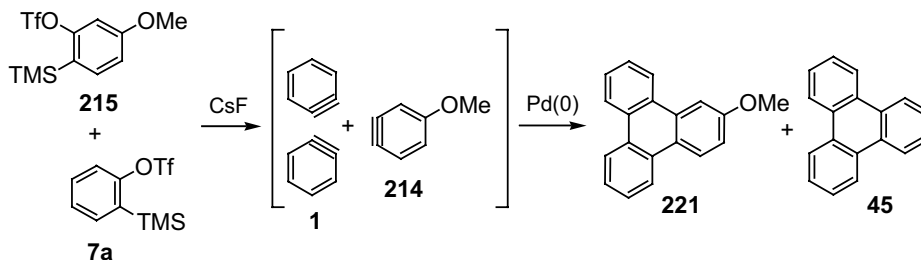
Una vez obtenido el *orto*-bromofenol **216** se procedió a la protección del hidroxilo en forma de sililéter, sometiendo a calentamiento una mezcla de **216** y hexametildisilazano (HMDS; 110 mol%) durante una hora. El  $\text{NH}_3$  generado y el exceso de HMDS se eliminaron a vacío, obteniéndose **220** de forma cuantitativa. En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN se aprecia la desaparición de la señal correspondiente al grupo OH y la aparición de un singulete a 0.31 ppm que integra por los nueve hidrógenos del grupo TMS.



ESQUEMA 66

La síntesis del triflato **215** (Esquema 66) se realizó empleando el procedimiento general de preparación de precursores descrito con anterioridad (apartado 4.1.1; pág. 72). El 1-trifluorometanosulfonato de 5-metoxi-2-(trimetilsilil)fenilo (**215**) se aisló con un 60% de rendimiento. En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de **215** aparece la señal correspondiente al TMS a 0.37 ppm, dos dobletes a 7.46 y 6.91 ppm y un singulete a 6.94 ppm que integran por un hidrógeno cada uno. En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN se observa el cuádruplete característico del grupo  $\text{CF}_3$  a 118.6 ppm con una constante de acoplamiento  $J = 320$  Hz. En el espectro de masas se observa el ión molecular a  $m/z$  328, un pico a  $m/z$  313, resultado de la típica pérdida de un grupo metilo de compuestos con TMS, y el pico base a  $m/z$  180, resultado de la pérdida del grupo OTf.

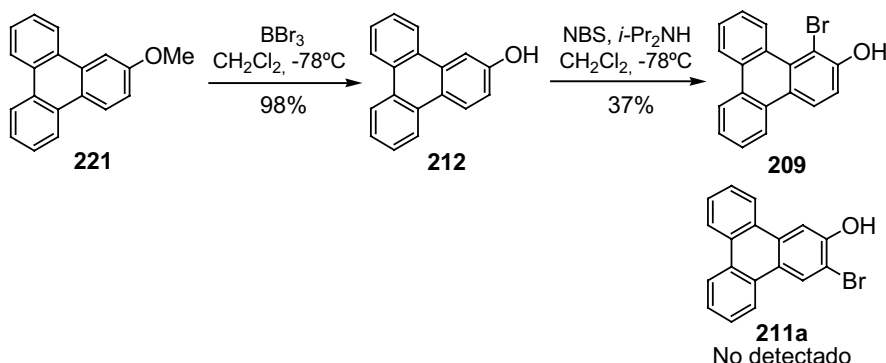
Una vez obtenido el 1-trifluorometanosulfonato de 5-metoxi-2-(trimetilsilil)fenilo (**215**) se ensayó la cocicloaddición [2+2+2] catalizada por  $\text{Pd}(0)$  del 4-metoxibencino (**214**) con dos unidades de bencino (**1**).



Una mezcla del triflato **215** (100 mol%), el 1-trifluorometanosulfonato de 2-(trimetilsilil)fenilo (**7a**, 300 mol%) y Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (20 mol%) en CH<sub>3</sub>CN se trató con CsF (800 mol%), anhidro y finamente pulverizado, durante 17 horas bajo atmósfera inerte. Una vez realizada la separación cromatográfica, se aisló una mezcla del precursor de partida **215** (62%) y trifenileno **45** (39%). Ambos compuestos poseen el mismo R<sub>f</sub> por lo que los rendimientos se determinaron mediante la integración de señales diagnósticas en el espectro de <sup>1</sup>H-RMN. El 2-metoxitrifenileno **221** se aisló con un rendimiento del 19% (51% teniendo en cuenta el triflato **215** recuperado). En el espectro de <sup>1</sup>H-RMN del 2-metoxitrifenileno (**221**) se observan dos multipletes a 8.68-8.54 y 7.68-7.60 ppm que integran por cinco y cuatro protones respectivamente, y dos dobletes a 8.06 y 7.30 ppm que integran por un hidrógeno cada uno. El singulete que corresponde al grupo metilo aparece a 4.03 ppm. En el espectro de masas se muestra el ión molecular a *m/z* 258 como pico base. Se observa también un pico a *m/z* 243 correspondiente a la pérdida del grupo metilo.

El siguiente paso hacia la obtención del triflato **199**, precursor de 1,2-dideshidrotрифенилено (**198**), consistió en la desprotección del grupo metilo del 2-metoxitрифенилено (**221**). Para ello, se utilizó BBr<sub>3</sub> (1M en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), un reactivo eficaz en la desprotección de alquil éteres.<sup>192</sup> El BBr<sub>3</sub> se añadió sobre una disolución del 2-metoxitрифенилено (**221**) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a -80°C y se dejó reaccionar durante 6 horas a t.a. El 2-трifenilenol (**212**) se obtuvo con un rendimiento del 98% (Esquema 68). En el espectro de <sup>1</sup>H-RMN se observa un grupo de señales aromáticas que integran por once hidrógenos entre las que destacan un doblete a 8.01 ppm y un doblete a 7.18 ppm. También se observa la desaparición del singulete a 4.14 ppm del grupo metoxilo. En el espectro de masas se observa el ión molecular a *m/z* 244.

<sup>192</sup> Vickery, E. H.; Pahler, L. F.; Eisenbraun, E. J. *J. Org. Chem.*, **1979**, *44*, 4444.



ESQUEMA 68

Se ensayó a continuación la monobromación selectiva del trifenilenol **212**, empleando condiciones de reacción descritas en la bibliografía para la bromación en *orto* de fenoles.<sup>191,193</sup> Así, cuando una disolución de **212** e  $i\text{-Pr}_2\text{NH}$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  se trató con NBS a  $-78^\circ\text{C}$ , se obtuvo el 1-bromo-2-trifenilenol (**209**) con un 37% de rendimiento (46% teniendo en cuenta la sustancia de partida recuperada). Otras condiciones de reacción condujeron a resultados similares. En ningún caso se detectó la formación del 3-bromo-2-trifenilenol (**211a**), lo que demuestra que los factores electrónicos dirigen la bromación selectiva en la posición C-1. En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto **209** se observa la desaparición del doblete a 8.01 ppm ( $J = 2.4$  Hz) del trifenilenol **212** y un conjunto de señales aromáticas que integran por diez hidrógenos. En el espectro de masas se aprecia el conjunto isotópico de los compuestos monobromados a  $m/z$  324 y 322.

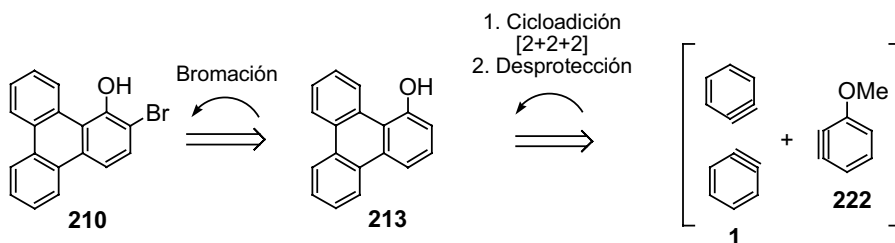
Aunque el compuesto **209** es un buen candidato para la preparación del triflato **199**, precursor del 1,2-dideshidrotifenileno (**198**), el hecho de que tanto la cocicloadiación cruzada entre el bencino (**1**) y el 4-metoxibencino (**214**) como la etapa de bromación transcurriesen con rendimientos bajos o moderados, hizo conveniente el estudio de la ruta alternativa *b*, planteada en el esquema 62.

<sup>191</sup> Carreño, M. C.; Ruano, J. L.; Sanz, G.; Toledo, M. A.; Urbano, A. *Synlett*, **1997**, 1241.

<sup>193</sup> a) Kajigaeshi, S.; Kakinami, T.; Tokiyama, H.; Hirakawa, T.; Okamoto, T. *Chem. Lett.*, **1987**, 627. b) Oberhauser, T. *J. Org. Chem.*, **1997**, 62, 4504.

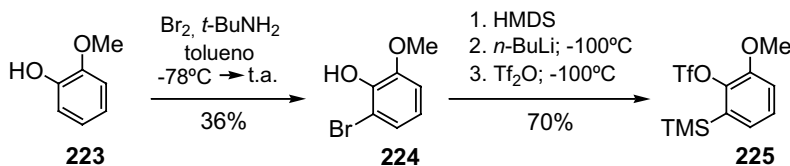
#### 4.1.1.2. Síntesis del 1-trifluorometanosulfonato de 2-(trimetilsilil)trifenilenilo (**200**) vía el 2-bromo-1-trifenilenol (**210**) [Ruta b]

Se planteó la síntesis del triflato **200** (Esquema 62) a partir del 2-bromo-1-trifenilenol (**210**), aplicando inicialmente la misma metodología descrita en el apartado 4.1.1.1. La cicloadición [2+2+2] catalizada por Pd(0) entre una unidad de 3-metoxibencino (**222**) y dos unidades de bencino (**1**) permitiría acceder al 1-metoxitrifenileno (**226**, Esquema 71) que, tras la desprotección del grupo metilo y bromación selectiva en la posición *orto* del compuesto **213** conduciría al 2-bromo-1-trifenilenol (**210**, Esquema 69).



ESQUEMA 69

La obtención del triflato **225**, precursor del 3-metoxibencino (**222**), se planteó siguiendo el procedimiento previamente establecido en nuestro grupo de investigación, a partir del 2-bromo-6-metoxifenol **224** (Esquema 70). Este compuesto bromado no es comercial, por lo que se preparó siguiendo el método descrito en la bibliografía,<sup>194</sup> aislándose con un rendimiento del 36% (54% considerando la sustancia de partida recuperada). El tratamiento del compuesto **224** bajo las condiciones descritas previamente,<sup>31</sup> permitió aislar el 1-trifluorometanosulfonato de 2-metoxi-6-(trimetilsilil)fenilo (**225**) con un 70% de rendimiento.

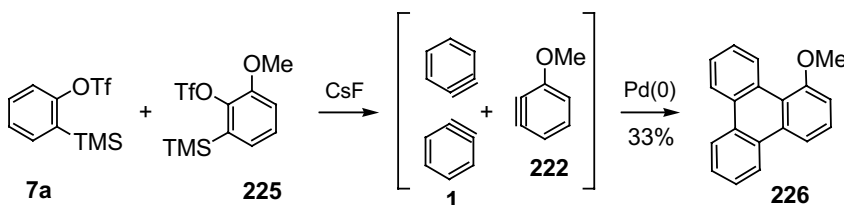


ESQUEMA 70

<sup>194</sup> Ishizaki, M.; Ozaki, K.; Kanematsu, A.; Isoda, T.; Hoshino, O. *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 3877.

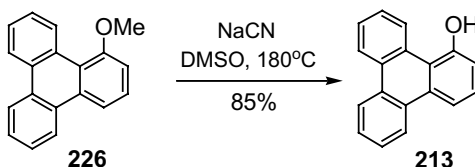
<sup>31</sup> Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synthesis*, **2002**, 1454.

La cocicloaddición [2+2+2] de 3-metoxibencino **222** con bencino (**1**, Esquema 71) se llevó a cabo añadiendo CsF anhidro y finamente pulverizado (1000 mol%) sobre una suspensión de 1-trifluorometanosulfonato de 2-metoxi-6-(trimetilsilil)fenilo (**225**) (reactivo limitante, 100 mol%), 1-trifluorometanosulfonato de 2-(trimetilsilil)fenilo (**7a**, 400 mol%), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (10 mol%) en CH<sub>3</sub>CN. Después de 14 horas de agitación bajo atmósfera de argón y tras realizar la purificación cromatográfica de la mezcla de reacción se aisló trifenileno (**45**, 57%) y el 1-metoxitrifenileno (**226**) con un 33% de rendimiento. En el espectro de <sup>1</sup>H-RMN de **226** se observa un grupo de señales aromáticas que integran por once hidrógenos, entre las que se puede destacar un doblete a 8.33 ppm y un doblete a 7.22 ppm. También se observa el singulete a 4.14 ppm correspondiente al grupo metoxilo. En el espectro de masas se observa el ión molecular a *m/z* 258.



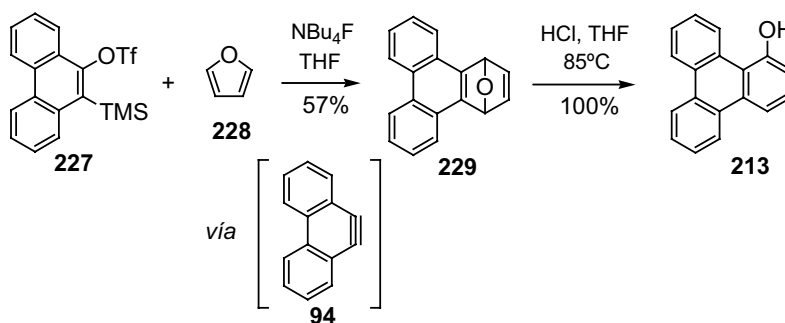
ESQUEMA 71

Para la desprotección del grupo metilo del 1-metoxitrifenileno (**226**), el uso de BBr<sub>3</sub> no resultó adecuado. Como alternativa se llevó a cabo la desmetilación por tratamiento con NaCN en DMSO. Así, se sometió a reflujo una suspensión del 1-metoxitrifenileno (**226**) y NaCN en exceso (675 mol%) en DMSO. Tras la separación cromatográfica se aisló **213** con un 85% de rendimiento, recuperándose un 12% de la sustancia de partida (98% de rendimiento teniendo en cuenta la sustancia de partida recuperada). En el espectro de <sup>1</sup>H-RMN se observa la desaparición del singulete a 4.14 ppm del grupo metilo y la aparición de un singulete a 5.62 ppm, que integra por un hidrógeno, correspondiente al hidroxilo. En el espectro de masas se observa el ión molecular a *m/z* 244.



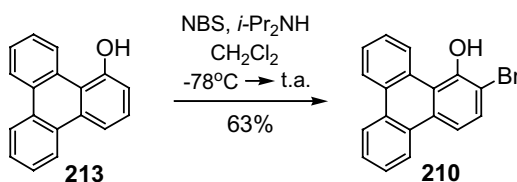
ESQUEMA 72

La síntesis del 1-trifenilenol (**213**) descrita resultó demasiado larga, proporcionando este compuesto con un bajo rendimiento global (7%). Por ello, exploramos una ruta alternativa basada en la reacción de Diels-Alder del 9,10-fenantrino (**94**) con furano (Esquema 73).<sup>195</sup> El tratamiento del 9-trifluorometanosulfonato de 10-(trimetilsilil)fenantrenilo<sup>31</sup> (**227**) con  $\text{NBu}_4\text{F}$  (140 mol%) en presencia de furano (**228**, 180 mol%), condujo a la obtención del cicloaducto **229** con un rendimiento del 57%. El tratamiento en medio ácido de este compuesto proporcionó el trifenilenol **213** con rendimiento cuantitativo.



ESQUEMA 73

El tratamiento de **213** con NBS e  $i\text{-Pr}_2\text{NH}$ , en las condiciones previamente descritas, condujo a la formación selectiva del 2-bromo-1-trifenilenol (**210**), que se aisló con un 63% de rendimiento. El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto **210** muestra la señal del grupo hidroxilo a 6.63 ppm y un conjunto de señales aromáticas que integran por diez hidrógenos. En el espectro de masas aparece el conjunto de señales isotópicas correspondientes al compuesto con  $^{81}\text{Br}$  y  $^{79}\text{Br}$  ( $m/z$  324 y 322), y el pico a  $m/z$  242 correspondiente a la pérdida del átomo de bromo.

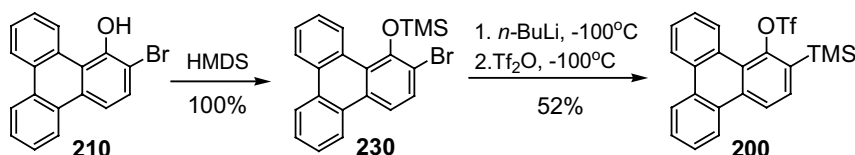


ESQUEMA 74

<sup>195</sup> Stringer, M. B.; Wege, D. *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 21, 3831.

<sup>31</sup> Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synthesis*, **2002**, 1454.

A partir del compuesto **210** se pudo preparar el 1-trifluorometanosulfonato de 2-(trimetilsilil)trifenilenilo (**200**) siguiendo la metodología desarrollada por nuestro grupo de investigación.<sup>31</sup> Se sometió a calentamiento una mezcla de **210** y HMDS (110 mol%) en THF durante 1 hora, lo que condujo a la obtención del correspondiente sililéter **230**. La pureza y la formación cuantitativa se verificaron realizando el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN, en el que desaparece el singulete a 6.63 ppm del grupo hidroxilo y aparece un singulete a 0.14 ppm que integra por nueve hidrógenos y que corresponde al grupo TMS. En el espectro de masas el ión molecular aparece a  $m/z$  396 y 394 (relación 1:1) lo que demuestra la presencia de un átomo de bromo en la molécula. El tratamiento secuencial del crudo de reacción anterior con *n*-BuLi y  $\text{Tf}_2\text{O}$  a  $-100^\circ\text{C}$  condujo a la obtención del 1-trifluorometanosulfonato de 2-(trimetilsilil)trifenilenilo (**200**) con un 52% de rendimiento. En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN se observa el singulete característico del TMS a 0.55 ppm. En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN se observa a 118.3 ppm un cuadruplete con constante de acoplamiento  $J = 321$  Hz, característico del  $\text{CF}_3$  del grupo triflato y el TMS a 0.4 ppm. En el espectro de masas se observa el ión molecular a  $m/z$  448.



ESQUEMA 75

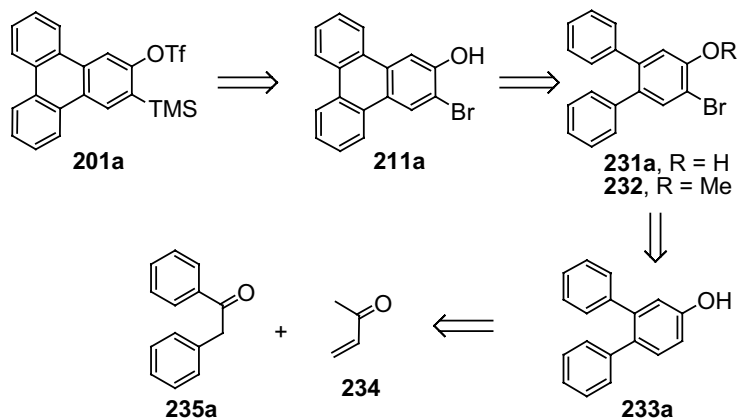
En resumen, se ha logrado sintetizar el triflato **200** en cinco etapas a partir del triflato **227**, con un rendimiento global del 20%. Como se describirá más adelante, el triflato **200** resultó ser un precursor adecuado del 1,2-dideshidrotрифenileno (**198**), y pudo ser utilizado con éxito en reacciones de cicloadición [2+2+2] para acceder a nuevos HPAs no planares de interés.

<sup>31</sup> Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synthesis*, **2002**, 1454.



#### 4.1.1.3. Síntesis del 2-trifluorometanosulfonato de 3-(trimetilsilil)trifenilenilo (**201a**)

Como se mencionó anteriormente, el triflato **201a** podría considerarse precursor adecuado del 2,3-dideshidrotrifenilenilo (**202a**, Esquema 62). Este triflato se obtendría a partir del 3-bromo-2-trifenilenol **211a**, el cual, como se ha mencionado anteriormente (pág. 78), no puede obtenerse mediante la bromación del 2-trifenilenol (**212**, Esquema 68). Como alternativa, se planteó la síntesis de **211a** mediante ciclodeshidrogenación del 5'-bromo-1,1':2,1''-terfenil-4'-ol (**231a**) o de un derivado (**232**), que podría llevarse a cabo fotoquímicamente,<sup>196</sup> o mediante ciclación promovida por un ácido de Lewis<sup>197</sup> (Esquema 76). El terfenilo **231a** se obtendría mediante *orto*-bromación selectiva del terfenilenol **233a**, cuya síntesis ha sido descrita en la bibliografía.<sup>198</sup>



ESQUEMA 76

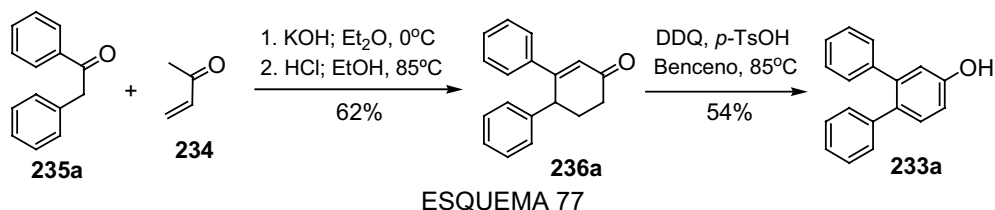
Siguiendo la ruta descrita, la anelación de Robinson entre la metilvinilcetona (**234**) y la desoxibenzoína (**235a**) nos permitió obtener la 3,4-difenil-2-ciclohexenona (**236a**) con un 62% de rendimiento (Esquema 77). A continuación, la deshidrogenación de la ciclohexenona **236a** empleando DDQ en presencia de cantidades catalíticas de *p*-TsOH en benceno seco, condujo a la obtención del 1,1':2,1''-terfenil-4'-ol (**233a**, 54%).

<sup>196</sup> a) Kharasch, N.; Alston, T. G.; Lewis, H. B.; Wolf, W. *Chem. Commun.*, **1965**, 12, 242. b) Sato, T.; Shimada, S.; Hata, K. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1971**, 44, 2484. c) Bushby, R. J.; Hardy, C. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1986**, 721.

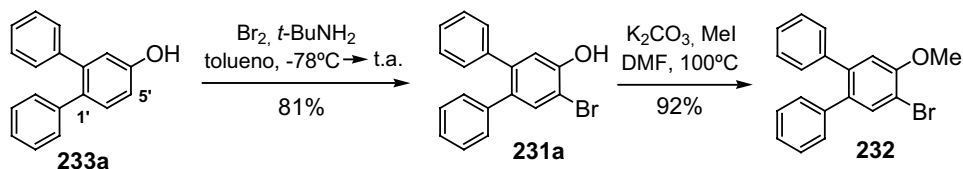
<sup>197</sup> a) Kovacic, P.; Jones, M. B. *Chem. Rev.*, **1987**, 87, 357; b) Berresheim, A. J.; Muller, M.; Müllen, K. *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 1747.

<sup>198</sup> Kawamoto, A.; Harada, N.; Uda, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1980**, 53, 3279.

Los datos espectroscópicos y la medida del punto de fusión concuerdan con los datos bibliográficos.



La bromación de **233a** usando Br<sub>2</sub> (120 mol%) y *t*-BuNH<sub>2</sub> (40 mol%) en tolueno seco a -78°C (Esquema 78) permitió aislar el 5'-bromo-1,1':2',1''-terfenil-4'-ol (**231a**) con un 81% de rendimiento, recuperándose sustancia de partida (4%). En el espectro de <sup>1</sup>H-RMN de **231a** se observa como señales características un singulete a 7.75 ppm y otro singulete a 5.75 del grupo OH. En el espectro de masas se observa el conjunto isotópico característico de compuestos bromados a *m/z* 326 (<sup>81</sup>Br) y 324 (<sup>79</sup>Br) y el pico correspondiente a la pérdida del bromo a *m/z* 244.



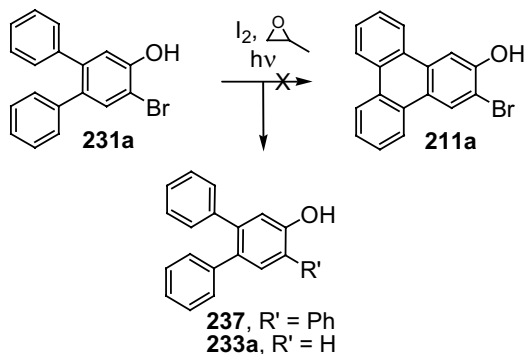
ESQUEMA 78

En previsión de que el grupo hidroxilo libre pudiera influir negativamente en la etapa de ciclodeshidrogenación, decidimos protegerlo en forma de éter metílico (Esquema 78). Se sometió a calentamiento una suspensión de **231a**, MeI (110 mol%) y K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en DMF durante 2 horas. Tras la purificación cromatográfica se aisló **232** con un 92% de rendimiento.

A continuación se intentó acceder al 3-bromo-2-trifenilenol (**211a**) mediante ciclodeshidrogenación fotoquímica. De acuerdo con los precedentes bibliográficos descritos para compuestos análogos,<sup>123</sup> la irradiación fotoquímica del 5'-bromo-1,1':2',1''-terfenil-4'-ol (**231a**) en presencia de I<sub>2</sub> y óxido de propileno (OP) podría conducir al trifenileno deseado **211a** (Esquema 79). Sin embargo, el ensayo de la

<sup>123</sup> Mallory, F. B.; Mallory, C. W. *Org. React.*, **1984**, 30, 1.

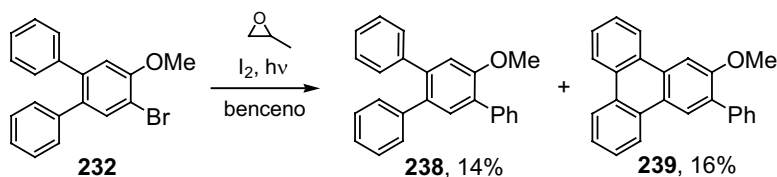
reacción del compuesto **231a** en benceno, empleando una lámpara Hanovia de mercurio de media presión (800 W) en un matraz de vidrio pyrex, condujo al compuesto **237** (Esquema 79). El uso de ciclohexano como disolvente y un menor número de equivalentes de OP favoreció la formación del compuesto **233a**.



ESQUEMA 79

Los resultados obtenidos no concordaron con los precedentes bibliográficos en los que se utilizan las condiciones descritas para la fotociclación de distintos sistemas bromados y en los que no se producía la pérdida del halógeno.<sup>199</sup> Una posibilidad es que la presencia del hidroxilo libre interfiera en la reacción, por lo que se realizó un experimento utilizando el hidroxilo protegido en forma de metil éter. En este caso se aisló el compuesto **238** con un 14% de rendimiento, resultado de la sustitución del átomo de bromo por un fenilo, y el producto ciclado **239** con un 16% de rendimiento (Esquema 80). En el espectro de <sup>1</sup>H-RMN de **239** se observa un multiplete desplazado a campo bajo a 8.73-8.59 ppm que integra por tres hidrógenos, dos singuletes a 8.58 y 8.11 ppm que integran por un hidrógeno cada uno, dos multipletes entre 7.76 y 7.41 ppm que integran por diez hidrógenos y la señal del grupo metoxilo a 4.07 ppm. En el espectro de masas se observa el ión molecular a *m/z* 334 como pico base, lo que implica la pérdida de dos hidrógenos en comparación con el ión molecular de **239** a *m/z* 336.

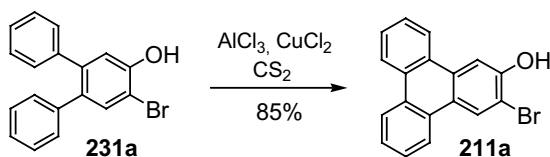
<sup>199</sup> Liu, I.; Katz, T. J. *Tetrahedron Lett.*, **1991**, 32, 6831.



ESQUEMA 80

Tras los resultados negativos obtenidos en la aproximación fotoquímica, se planteó la posibilidad de llevar a cabo una ciclodeshidrogenación oxidante intramolecular promovida por ácidos de Lewis.<sup>200</sup> Esta metodología se ha aplicado con éxito en la síntesis de HPAs extendidos (ver apartado 2.2.2.1). Los reactivos más empleados en este tipo de reacciones son sales de Cu(II), como el CuCl<sub>2</sub> y Cu(OTf)<sub>2</sub>, y otras sales como AlCl<sub>3</sub>, FeCl<sub>3</sub>, VOCl<sub>3</sub> y MoCl<sub>5</sub>.

Una mezcla de **231a**, AlCl<sub>3</sub> (250 mol%) y CuCl<sub>2</sub> (230 mol%) en CS<sub>2</sub> se agitó a t.a. durante 5 horas. El 3-bromo-2-trifenilenol (**211a**) se purificó mediante precipitación en hexano, aislándose con un rendimiento del 85% (Esquema 81). La purificación cromatográfica del crudo conduce a rendimientos notablemente inferiores. En el espectro de <sup>1</sup>H-RMN se distinguen los dos singuletes característicos de **211a** a 8.71 y 8.19 ppm que integran por un hidrógeno cada uno. En el espectro de masas se observa el conjunto isotópico característico a *m/z* 324 y 322, indicando la presencia del átomo de bromo.

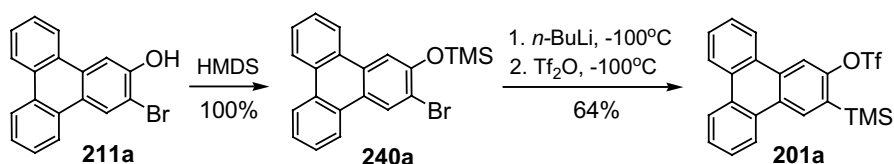


ESQUEMA 81

Una vez obtenido el bromotrifenenol **211a**, se procedió a la síntesis del triflato **201a**, precursor del 2,3-dideshidrotifenileno (**202a**). Aplicando de nuevo la metodología descrita en apartados anteriores, se llevó a cabo la protección del grupo hidroxilo en forma de trimetilsililéter sometiendo a calentamiento una mezcla de **211a** y HMDS (110 mol%) en THF durante 1 hora. La pureza y formación cuantitativas de **240a** se

<sup>200</sup> a) Iyer, V. S.; Wehmeier, M.; Brand, J. D.; Keegstra, M. A.; Müllen, K. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1997**, 36, 1604. b) Müller, M.; Kübel, C.; Müllen, K. *Chem. Eur. J.*, **1998**, 4, 2099. c) Dötz, F.; Brand, J. D.; Ito, S.; Gherghel, L.; Müllen, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 7707. d) Grimsdale, A. C.; Müllen, K. *Chem. Rec.*, **2001**, 1, 243.

verificaron a través del espectro de  $^1\text{H}$ -RMN, en el que aparece el singlete del grupo TMS a 0.43 ppm.



ESQUEMA 82

El tratamiento secuencial posterior del crudo de reacción con *n*-BuLi y  $\text{TiF}_2\text{O}$  a  $-100^\circ\text{C}$  en THF condujo a la obtención del 2-trifluorometanosulfonato de 3-(trimetilsilil)trifenilenilo (**201a**, Esquema 82) con un 64% de rendimiento. En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN se aprecian dos singletes a 8.81 y 8.56 ppm correspondientes a hidrógenos aromáticos y el singlete a 0.53 ppm del grupo TMS. En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN aparece el cuádruplete característico del  $\text{CF}_3$  a 118.6 ppm ( $J = 321 \text{ Hz}$ ). En el espectro de masas se observa el ión molecular a  $m/z$  448.

En resumen, el 2-trifluorometanosulfonato de 3-(trimetilsilil)trifenilenilo (**201a**), potencial precursor del 2,3-dideshidrotrifenileno (**202a**), se obtuvo mediante una ruta sintética que transcurre en cinco etapas a partir de sustancias comerciales con un rendimiento global del 15%. Cabe destacar que la ciclación intramolecular oxidante constituye la etapa clave en esta ruta sintética.

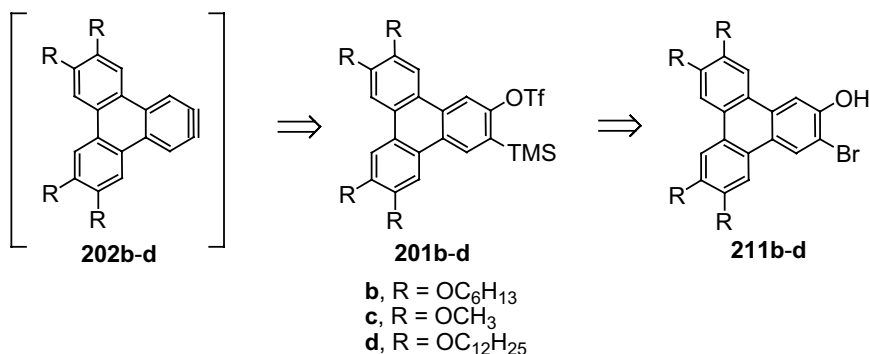
#### 4.1.2. Síntesis de los precursores de 2,3-dideshidrotrifenilenos funcionalizados (**202b-d**)

Los productos que cabe obtener de la cicloadición  $[2+2+2]$  del 2,3-dideshidrotrifenileno (**202a**) son HPAs extensos, de estructura planar y sin sustituyentes, por lo que previsiblemente serán compuestos poco solubles en disolventes comunes. La presencia de cadenas alquílicas en el perímetro de las moléculas proporcionaría análogos suficientemente solubles para su caracterización y manipulación, y podría conferir a dichos sistemas propiedades de cristal líquido.<sup>145a</sup>

Por ello, como segundo objetivo de esta tesis doctoral se planteó el acceso a derivados del 2,3-dideshidrotrifenileno (**202a**) sustituidos con grupos alcoxi [hexiloxi

<sup>145a</sup> Chandrasekhar, S. *Liq. Cryst.*, **1993**, 14, 3.

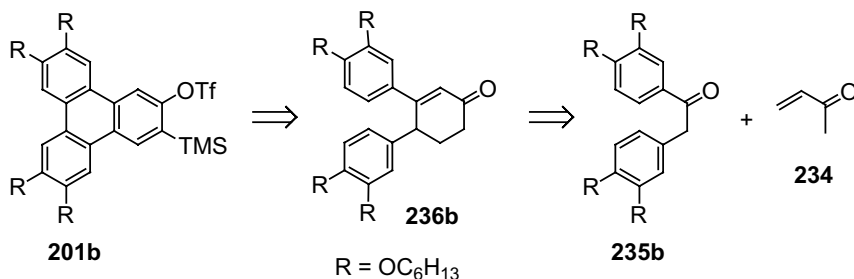
(**202b**), metoxi (**202c**) y dodeciloxi (**202d**)]. Esta funcionalización, junto con la tendencia a agregarse que experimentan algunos derivados de trifenileno, otorgaría a los productos de cicloadición propiedades mesomórficas con potencial aplicación en la ciencia de materiales. Los triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo **201b-d**, precursores de los arinos **202b-d**, se obtendrían a partir de los correspondientes 6,7,10,11-tetrakis(alcoxi)-3-bromo-2-trifenilenos **211b-d**. A continuación se describen las distintas alternativas que se exploraron para la síntesis eficaz de estos compuestos.



ESQUEMA 83

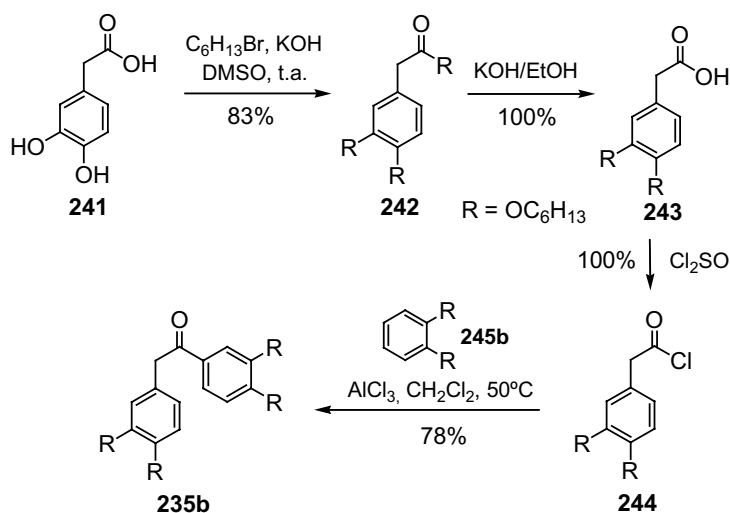
#### 4.1.2.1. Intento de síntesis del 6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-3-bromo-2-trifenilenol (**211b**) vía anelación de Robinson y ciclodeshidrogenación intramolecular

Inicialmente, abordamos la síntesis del triflato **201b** (Esquema 84), precursor del 6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-2,3-dideshidrotifenileno (**202b**) siguiendo un procedimiento análogo al anteriormente descrito para la síntesis del triflato **201a**.



ESQUEMA 84

La desoxibenzoína sustituida **235b** se preparó en cuatro etapas a partir del ácido 3,4-dihidroxifenilacético (**241**), como se describe en el esquema 85.



ESQUEMA 85

El tratamiento en medio básico del ácido **241** en presencia de 1-bromohexano (600 mol%) condujo a la formación del éster **242** con un rendimiento del 83% (Esquema 85). El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del 3,4-bis(hexiloxi)fenilacetato de hexilo (**242**) muestra un grupo de tres tripletes a 4.07, 3.98 y 3.97 ppm que integran por dos hidrógenos cada uno. En el espectro de masas aparece el ión molecular a  $m/z$  420 y los picos correspondientes a la pérdida de los tres grupos hexilo. En el espectro de IR se observan las bandas de los grupos hexilo a 2955, 2931, 2871 y 2860  $\text{cm}^{-1}$  y una banda de carbonilo a 1736  $\text{cm}^{-1}$ .

La hidrólisis del éster **242** usando KOH en EtOH permitió aislar el ácido **243** con un rendimiento cuantitativo. En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN se observa la desaparición de un grupo hexilo, mientras que en el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN se aprecia el desplazamiento a campo bajo del carbonilo respecto a la señal correspondiente al carbonilo del éster **242**. El espectro de masas muestra el ión molecular a  $m/z$  336.

El ácido carboxílico **243** se transformó en el cloruro de ácido correspondiente por tratamiento con  $\text{Cl}_2\text{SO}$ , que actuó como disolvente y reactivo. El  $\text{Cl}_2\text{SO}$  en exceso se eliminó bajo presión reducida y se verificó la formación cuantitativa del cloruro de ácido **244** por  $^1\text{H}$ -RMN. Este espectro muestra el desplazamiento del singulete del  $-\text{CH}_2$  en la posición en  $\alpha$  al carbonilo desde 3.57 (**243**) a 4.05 (**244**) ppm. El crudo de reacción se empleó sin purificación adicional en el siguiente paso.

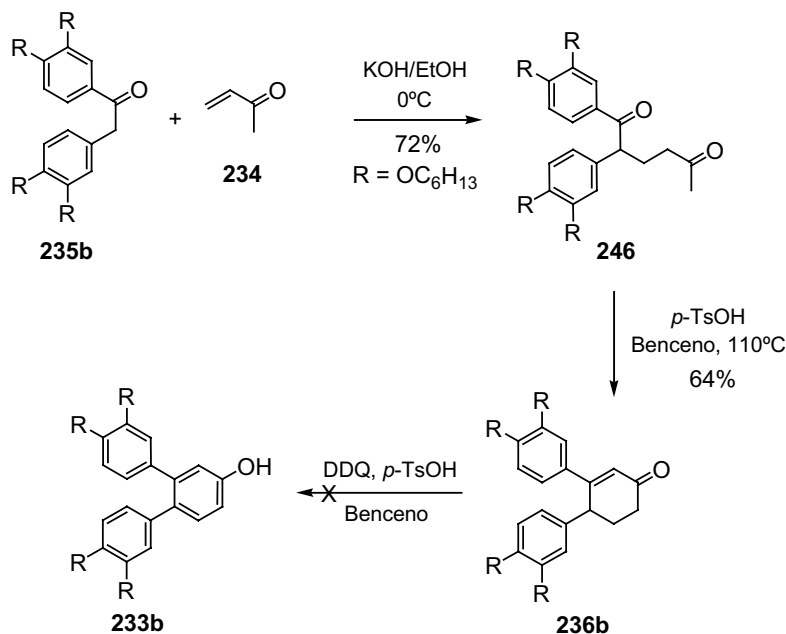
La desoxibenzoína **235b** se preparó sometiendo el cloruro de ácido **244** a condiciones de acilación de Friedel-Crafts,<sup>201</sup> empleando  $\text{AlCl}_3$  (250 mol%) y 1,2-bis(hexiloxi)benceno **245b** (110 mol%, Esquema 85). El compuesto **235b** se purificó por cristalización en metanol, aislándose como un sólido rosáceo con un rendimiento del 78%. En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN se observa el singulete que corresponde al  $-\text{CH}_2$  en la posición en  $\alpha$  al carbonilo a 4.13 ppm y se observan tres tripletes que integran por ocho hidrógenos entre 4.04 y 3.95 ppm. En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN aparece la señal del carbonilo a 196.6 ppm, desplazada a campo bajo respecto a la señal del ácido **243**. En el espectro de masas se observa el ión molecular a  $m/z$  596 y el pico base a  $m/z$  305. En el espectro de IR se observan las bandas correspondientes a los enlaces C-H alquílicos a 2954, 2927 y 2858  $\text{cm}^{-1}$ , y la del grupo carbonilo a 1680  $\text{cm}^{-1}$ .

Una vez aislada la desoxibenzoína **235b**, se intentó reproducir las condiciones de síntesis de la ciclohexenona **236a** (Esquema 77; pág. 84). Para ello se trató una mezcla del compuesto **235b** y metilvinilcetona (**234**) en medio básico (Esquema 86), aislándose la 1,2-bis[3,4-bis(hexiloxi)fenil]hexano-1,5-diona (**246**) con un rendimiento del 72% (85% considerando la sustancia de partida recuperada). En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN se observa un triplete a 4.49 ppm que integra por un hidrógeno y un singulete a 2.07 ppm que integra por tres hidrógenos que confirman la adición conjugada de una unidad de **235b** a una unidad de **234**. En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN se aprecian dos señales de carbonilo a 208.4 y 198.1 ppm. El espectro de masas muestra el ión molecular a  $m/z$  666.

Se llevó a cabo la condensación aldólica intramolecular sometiendo a reflujo una disolución del compuesto **246** en presencia de cantidades catalíticas de *p*-TsOH en benceno seco, eliminando el agua del medio de reacción con el uso de un colector Dean-Stark (Esquema 86). La ciclohexenona **236b** se aisló con un 64% de rendimiento (77% teniendo en cuenta la sustancia de partida sin reaccionar). En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de **236b** se observa la aparición de un singulete a 6.50 ppm y la desaparición del singulete a 2.07 ppm del metilo en posición  $\alpha$  al carbonilo. El espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN muestra la señal de un carbonilo a 200.1 ppm. El espectro de IR muestra las bandas de los grupos hexilo a 2954, 2927, 2858  $\text{cm}^{-1}$  y una banda de carbonilo a 1677  $\text{cm}^{-1}$ .

<sup>201</sup> Moreno, I.; Tellitu, I.; Domínguez, E.; SanMartín, R. *Eur. J. Org. Chem.*, **2002**, 2126.





ESQUEMA 86

Desafortunadamente, todos los intentos de deshidrogenación de la ciclohexenona funcionalizada **236b** no condujeron a la formación del terfenilenol **233b**, lo cual nos obligó a abandonar esta ruta.

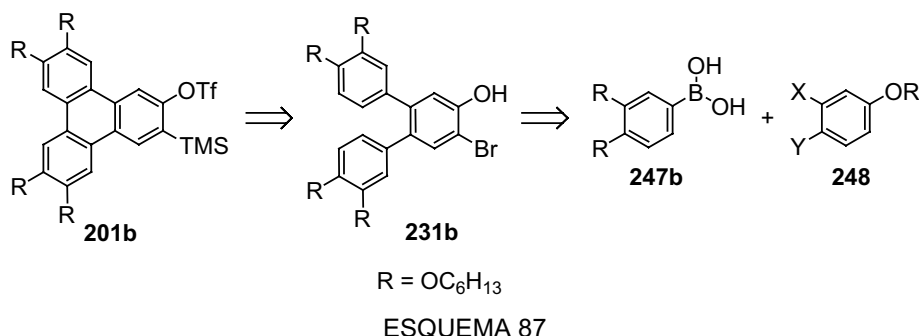
#### 4.1.2.2. Síntesis del 6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-3-bromo-2-trifenilenol (**211b**) vía doble acoplamiento de Suzuki y ciclodeshidrogenación intramolecular: acceso al 2-trifluorometanosulfonato de 6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-3-(trimetilsilil)trifenilenilo (**201b**)

A la vista de los resultados obtenidos en la aproximación anteriormente descrita, se planteó una alternativa para la construcción del terfenilenol **233b** basada en un doble acoplamiento de Suzuki seguido de una ciclación oxidante intramolecular (Esquema 87). Este tipo de construcción del esqueleto de trifenileno se ha empleado eficazmente en la síntesis de trifenilenos funcionalizados.<sup>202,203</sup> La reacción de acoplamiento de

<sup>202</sup> a) Börner, R. C.; Jackson, F. W., *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1994**, 845. b) Freudenmann, R.; Behnisch, B.; Hanack, M. *J. Mater. Chem.*, **2001**, 11, 1618.

<sup>203</sup> Meier, H.; Rose, B. *J. Prakt. Chem.*, **1998**, 340, 536.

Suzuki<sup>204</sup> presenta la ventaja de la fácil preparación de los ácidos borónicos a partir de compuestos bromados, con el uso de intermediarios organolíticos y trialquilboratos.<sup>205</sup> Otras ventajas adicionales de los ácidos borónicos son su estabilidad al aire y su baja toxicidad en comparación con otros sustratos empleados en reacciones de acoplamiento cruzado.



Con el objetivo de ensayar esta ruta sintética se prepararon el ácido **247b** y el bromotriflato **249** (Figura 21) a partir de 1,2-bis(hexiloxi)benceno (**245b**) y monoacetato de resorcinol (**252**) respectivamente.

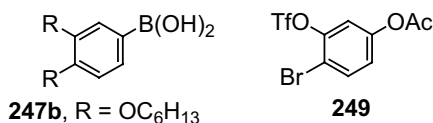


FIGURA 21

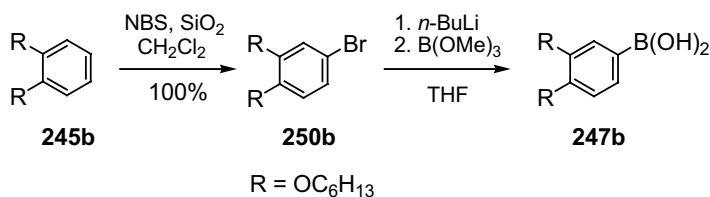
La preparación del ácido 3,4-bis(hexiloxi)fenil borónico (**247b**) se realizó en dos etapas (Esquema 88), modificando un procedimiento de síntesis descrito en bibliografía.<sup>203</sup> Inicialmente la bromación de **245b** empleando las condiciones descritas (Br<sub>2</sub>/Fe/I<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, -30°C) condujo al 4-bromo-1,2-bis(hexiloxi)benceno (**250b**) con

<sup>204</sup> a) Miyaura, N.; Suzuki, A. *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, **1979**, 866. b) Miyaura, N.; Yanagi, T.; Suzuki, A. *Synth. Commun.*, **1981**, 11, 513. c) Miyaura, N.; Suzuki, A. *Chem. Rev.*, **1995**, 95, 2457. d) Suzuki, A. *Metal-Catalyzed Cross-Coupling Reactions*; Diederich, F.; Stang P. J. (Eds); Wiley-VCH, Weinheim, 1998, Capítulo 2, págs. 49–98. e) Suzuki, A. *J. Organomet. Chem.*, **1999**, 576, 147. f) Miyaura, N. *Top. Curr. Chem.*, **2002**, 219, 11. g) Hassan, J.; Sévignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E.; Lemaire, M. *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 1359.

<sup>205</sup> a) Brown, H. C.; Cole, T. E. *Organometallics*, **1983**, 2, 1316. b) Uenishi, J.; Matsui, K.; Wada, A. *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 3093.

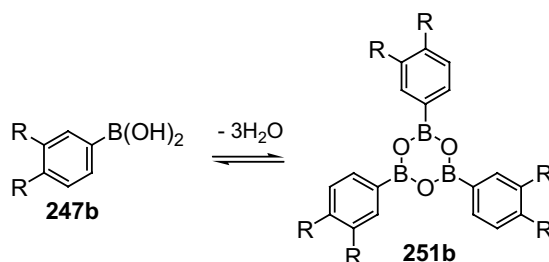
<sup>203</sup> Meier, H.; Rose, B. *J. Prakt. Chem.*, **1998**, 340, 536.

rendimiento moderado (49%). Un mejor resultado se obtuvo cuando se empleó NBS y  $\text{SiO}_2$ ,<sup>206</sup> aislándose **250b** con rendimiento cuantitativo.



ESQUEMA 88

El tratamiento de **250b** en THF a  $-80^\circ\text{C}$  con *n*-BuLi y exceso de  $\text{B}(\text{OMe})_3$ , seguido de elaboración en medio ácido condujo a la formación del ácido borónico **247b**, que fue purificado por precipitación de hexano, aislándose como un sólido blanco. El análisis del espectro de  $^1\text{H}$ -RMN indica que este sólido se trata realmente de una mezcla de dos compuestos, el ácido borónico (**247b**) y su correspondiente trímero, la tris[3,4-bis(hexiloxi)fenil]boroxina (**251b**)<sup>207</sup> (Esquema 89).



ESQUEMA 89

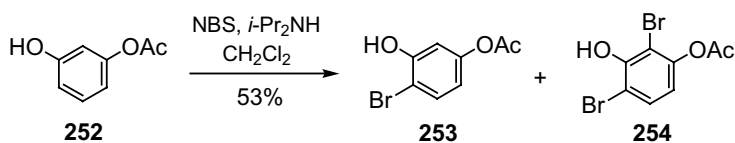
El hecho de que se obtenga una mezcla del ácido y de la boroxina no influye en la reactividad, ya que ambos intervienen eficazmente en reacciones de acoplamiento de tipo Suzuki. Sometiendo la mezcla a calentamiento ( $60^\circ\text{C}$ ) a vacío durante 18 horas, se aisló el trímero **251b** como resultado de la deshidratación total de la mezcla con un rendimiento del 73%. El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN en  $\text{CDCl}_3$  de la boroxina **251b** muestra como señales aromáticas un doblete a 7.82 ppm, un singulete a 7.70 ppm y un doblete a 7.00 ppm.

Una vez preparada la tris[3,4-bis(hexiloxi)fenil]boroxina (**251b**), se procedió con la síntesis del triflato **249**. El monoacetato de resorcinol comercial (**252**) se purificó antes

<sup>206</sup> Konishi, H.; Aritomi, K.; Okano, T.; Kiji, J. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1989**, 62, 591.

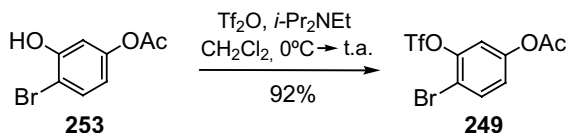
<sup>207</sup> Tokunaga, Y.; Ueno, H.; Shimomura, Y.; Seo, T. *Heterocycles*, **2002**, 57, 787.

de su uso al tratarse de un reactivo de grado técnico. Se realizaron varios intentos de monobromación en la posición *orto* al grupo hidroxilo usando NBS en presencia de *i*-Pr<sub>2</sub>NH en cantidad catalítica.<sup>208</sup> En el mejor de los casos se obtuvo el compuesto **253** con un 53% de rendimiento al realizar la reacción a -100°C. Además, se aisló el compuesto dibromado **254** (13%) y se recuperó sustancia de partida (12%, Esquema 90). El espectro de <sup>1</sup>H-RMN del compuesto monobromado **253** muestra tres señales aromáticas a 7.45, 6.79 y 6.62 ppm que integran por un hidrógeno aromático cada una, un singlete ancho correspondiente al hidroxilo a 5.61 ppm y un singlete a 2.29 ppm que integra por tres hidrógenos. El espectro de masas muestra el ión molecular a *m/z* 232 (<sup>81</sup>Br) y 230 (<sup>79</sup>Br).



ESQUEMA 90

La introducción del grupo triflato se realizó tratando el fenol **253** con *i*-Pr<sub>2</sub>NEt (115 mol%) y Tf<sub>2</sub>O (230 mol%) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. El triflato **249** se aisló con un rendimiento del 92% (Esquema 91). El espectro de <sup>1</sup>H-RMN presenta en la zona aromática tres señales a 7.68, 7.20 y 7.08 ppm y la señal del acilo a 2.32 ppm. El espectro de <sup>13</sup>C-RMN muestra el cuádruplete característico del grupo triflato a 118.6 ppm. En el espectro de masas se observa a *m/z* 364 y 362 el ión molecular, así como la pérdida del grupo acilo a 322 y 320 (pico base).

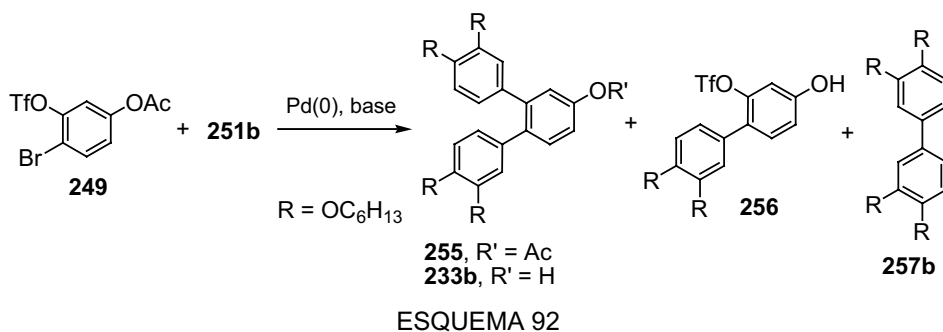


ESQUEMA 91

Una vez sintetizados los compuestos **249** y **251b**, se procedió a estudiar el doble acoplamiento de Suzuki planeado. Se llevaron a cabo distintos experimentos variando el disolvente (THF, tolueno/EtOH), el tiempo de reacción, la relación molar entre los

<sup>208</sup> La síntesis del compuesto **253** se ha descrito en la bibliografía a partir de 1-bromo-2,4-dihidroxibenceno mediante catálisis enzimática. Ver: Nicolosi, G.; Piattelli, M.; Sanfilippo, C. *Tetrahedron*, **1993**, 49, 3143.

reactivos y la base ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ) observándose en todos los casos la desaparición del bromotriflato **249** y la formación de mezclas complejas de reacción, de las que se pudieron aislar los compuestos indicados en el esquema 92. Se obtuvieron el compuesto **255**, resultado del doble acoplamiento de Suzuki, el fenol **233b**, derivado de la hidrólisis del grupo acetato de **255** y que resulta ser, en general, el producto mayoritario de la reacción, y el producto de monoacoplamiento **256**, en rendimientos variables. Cabe destacar que cuando este compuesto se sometió de nuevo al acoplamiento con la boroxina **251b** bajo catálisis de paladio, la reacción evolucionó lentamente hacia la formación de **233b**, mostrando que el acoplamiento a través del enlace C-OTf transcurre de forma mucho más lenta que a través del enlace C-Br.<sup>209</sup> En las reacciones de acoplamiento ensayadas se aislaron también cantidades significativas del compuesto **257b**, resultado de la dimerización del ácido borónico **247b**.<sup>203,210,211</sup>



Las condiciones óptimas para la obtención de **233b** se consiguieron empleando un exceso del ácido borónico (300 mol% con respecto al bromotriflato),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  como catalizador (10 mol%),  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  como base y THF como disolvente, manteniendo la mezcla de reacción a reflujo durante 48 h. Tras la elaboración, el crudo disuelto en THF se calentó en una mezcla de  $\text{MeOH}/\text{NaHCO}_3$  para favorecer la hidrólisis del grupo acetato, aislándose de esta forma el terfenilenol **233b** con un 85% de rendimiento, junto con un 10% del derivado acetilado **255** (Esquema 93). El resultado obtenido puede considerarse excelente teniendo en cuenta la dificultad de llevar a cabo un doble

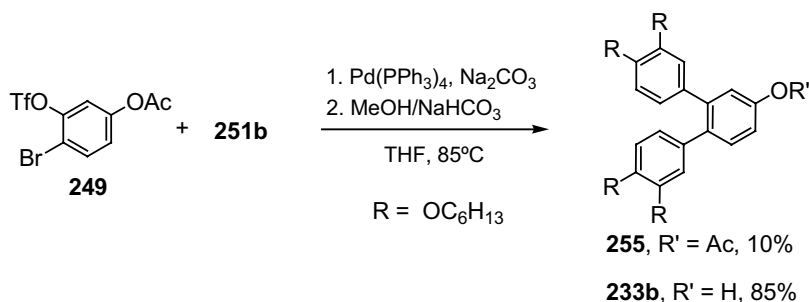
<sup>209</sup> Espino, G.; Kurbangalieva, A.; Brown, J. M. *Chem. Commun.*, **2007**, 1742.

<sup>203</sup> Meier, H.; Rose, B. *J. Prakt. Chem.*, **1998**, 340, 536.

<sup>210</sup> Takahashi, K.; Takagi, J.; Ishiyama, T.; Miyaura, N. *Chem. Lett.*, **2000**, 126.

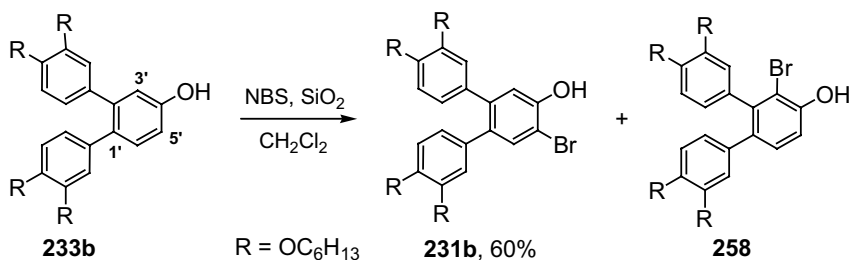
<sup>211</sup> Yoshida, H.; Yamaryo, Y.; Ohshita, J.; Kunai, A. *Tetrahedron Lett.*, **2003**, 44, 1541.

acoplamiento cruzado en posiciones relativas *orto*. Los datos espectroscópicos confirman este resultado: en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN aparecen nueve hidrógenos aromáticos y un singlete ancho a 5.80 ppm. En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN no se observa la señal correspondiente al grupo carbonilo. El espectro de masas muestra el ión molecular a  $m/z$  646 como pico base.



ESQUEMA 93

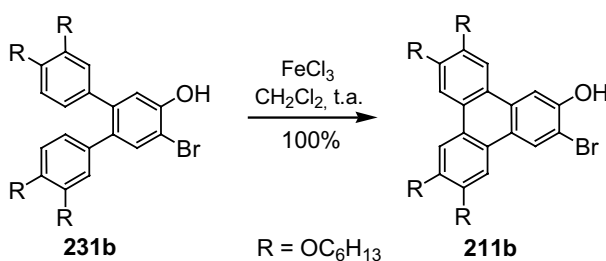
El tratamiento de **233b** con NBS y  $\text{SiO}_2$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  condujo a la formación mayoritaria del producto **231b**, resultado de la monobromación regioselectiva en la posición C-5'. Este compuesto se aisló con un 60% de rendimiento, observándose además la formación minoritaria del isómero **258**, resultante de la bromación en la posición C-3'.



ESQUEMA 94

La evidencia de la bromación en la posición deseada del terfenilenol **233b** se manifiesta en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN, en el que se observan dos singletes aromáticos a 7.50 y 7.06 ppm. En el espectro de masas se observa el ión molecular a  $m/z$  726 y 724, mostrando el grupo isotópico de un compuesto monobromado.

La ciclodeshidrogenación oxidante del compuesto **231b** empleando  $\text{FeCl}_3$ <sup>197b</sup> transcurrió regioselectivamente obteniéndose el compuesto **211b** de forma cuantitativa. Se ha descrito que compuestos aromáticos con sustituyentes alcoxilo experimentan en ocasiones desalquilación oxidante en presencia de ácidos de Lewis, lo que implica la ruptura y la oxidación para formar estructuras aromáticas quinoides.<sup>212</sup> En este caso, es interesante resaltar que se aísla únicamente el compuesto ciclado **211b** y que en ningún caso se encontraron evidencias de derivados de quinona. En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto **211b** se observan seis singuletes correspondientes a los protones aromáticos, un singulete a 5.71 ppm del grupo hidroxilo, además de las señales pertenecientes a los grupos hexilo. En el espectro de masas se observan señales del ión molecular a  $m/z$  724 y 722.

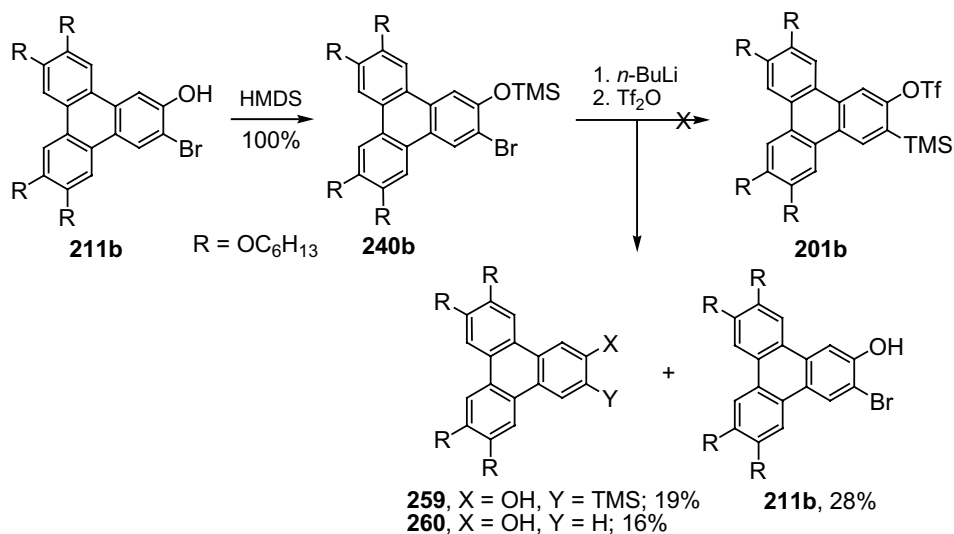


ESQUEMA 95

Basándonos en nuestra experiencia previa de preparación de precursores de arino, se realizó un primer intento de síntesis del triflato **201b**, precursor del 6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-2,3-dideshidrotrifenileno (**202b**), a partir del trifenilenol **211b**. La reacción de este compuesto con HMDS dio lugar a la formación cuantitativa del sililéter **240b**. El compuesto **240b** se trató secuencialmente con *n*-BuLi y  $\text{Tf}_2\text{O}$  en THF a  $-100^\circ\text{C}$ . El análisis por ccf de la mezcla de reacción mostró la formación de varios productos. Tras la purificación cromatográfica se aislaron como compuestos mayoritarios el trimetilsililtrifenilenol **259**, la sustancia de partida **211b** y el trifenilenol **260** (Esquema 96).

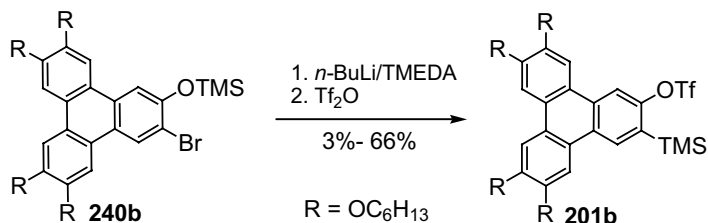
<sup>197b</sup> Berresheim, A. J.; Müller, M.; Müllen, K. *Chem. Rev.*, **1999**, 99, 1747.

<sup>212</sup> Weiss, K.; Beernik, G.; Dötz, F.; Birkner, A.; Müllen, K.; Wöll, C. H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 3748.



ESQUEMA 96

Este resultado sugirió que el intercambio halógeno-litio no había tenido lugar completamente y que tampoco se había producido el atrapado con  $\text{Tf}_2\text{O}$  del fenóxido intermedio. El empleo de TMEDA como aditivo favoreció estos procesos, obteniéndose el compuesto **201b** con rendimientos moderados (Esquema 97). Sin embargo, la purificación de este compuesto resultó complicada debido a la presencia de otros subproductos con un  $R_f$  similar.

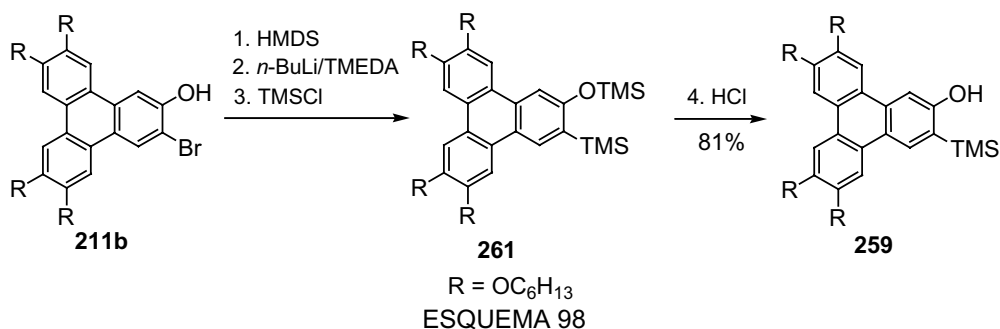


ESQUEMA 97

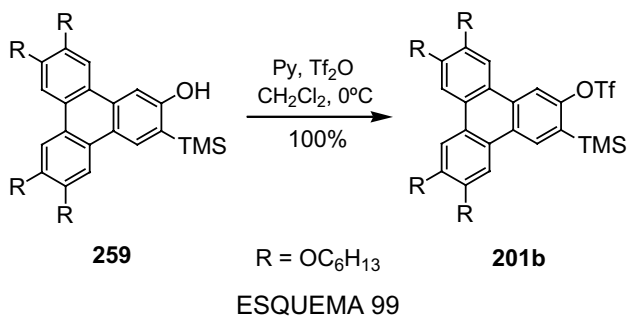
Ante la dificultad de preparar cantidades significativas del triflato **201b** con una pureza aceptable, se abordó su síntesis por etapas, aislando el compuesto **259** (Esquema 98). Este compuesto se obtuvo *vía* el sililéter **240b** que se trató con *n*-BuLi (200 mol%) en presencia de TMEDA (50 mol%) en THF a  $-100^\circ\text{C}$ . Se dejó aumentar la temperatura hasta  $-30^\circ\text{C}$  y entonces se añadió TMSCl (320 mol%) induciendo la formación del sililéter **261**. La hidrólisis *in situ* del grupo TMS unido al oxígeno se llevó



a cabo añadiendo una disolución acuosa de HCl, obteniéndose el compuesto **259** con un 81% de rendimiento global a partir de **211b**. El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto **259** en  $\text{CDCl}_3$  muestra el singlete característico del grupo TMS a 0.48 ppm y el hidrógeno del grupo hidroxilo como un singlete a 6.10 ppm. Además se observó cierta dependencia del desplazamiento químico de las señales aromáticas con la concentración, posiblemente debido a fenómenos de agregación en disolución. Por otro lado el espectro de masas muestra el ión molecular a  $m/z$  716 como pico base.



La reacción del compuesto **259** con piridina (180 mol%) y  $\text{Tf}_2\text{O}$  (123 mol%) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a  $0^\circ\text{C}$  permitió aislar el triflato **201b** con un rendimiento cuantitativo (Esquema 99). En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de **201b** se observa el grupo TMS a 0.50 ppm. En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN aparece el cuadruplete característico del grupo triflato a 118.7 ppm. El espectro de masas muestra el pico del ión molecular a  $m/z$  848 (pico base).



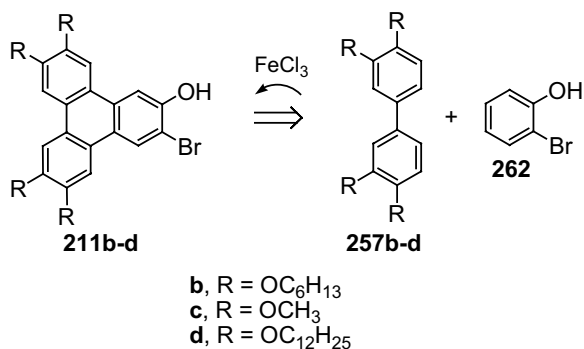
En resumen, la síntesis del triflato funcionalizado **201b** transcurrió en 10 etapas con un rendimiento global del 20%.

**4.1.2.3. Síntesis de los 6,7,10,11-tetrakis(alcoxi)-3-bromo-2-trifenilenoles **211b-d** vía ciclación oxidante intermolecular: acceso a los 2-trifluorometanosulfonatos de 6,7,10,11-tetrakis(alcoxi)-3-(trimetilsilil)trifenilenilos **202c-d****

**4.1.2.3.1. Síntesis de los 6,7,10,11-tetrakis(alcoxi)-3-bromo-2-trifenilenoles (**211b-d**)**

En el apartado anterior se han descrito las condiciones que permiten acceder al triflato **201b**, funcionalizado con cadenas  $-\text{OC}_6\text{H}_{13}$ , construyendo el núcleo de trifenileno a través de un doble acoplamiento de Suzuki seguido de una ciclación intramolecular. La búsqueda de un método alternativo de síntesis de bromotrifenilenoles **211**, con un menor número de pasos y mejor rendimiento global, constituyó el objetivo de este apartado.

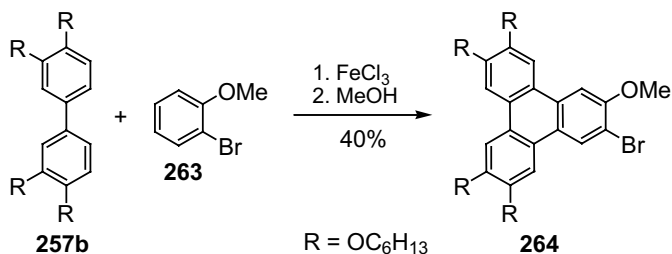
Una alternativa para la construcción del núcleo de trifenileno consiste en el uso de bifenilos funcionalizados, mediante una ciclación oxidante intermolecular con bencenos sustituidos (Esquema 100).



ESQUEMA 100

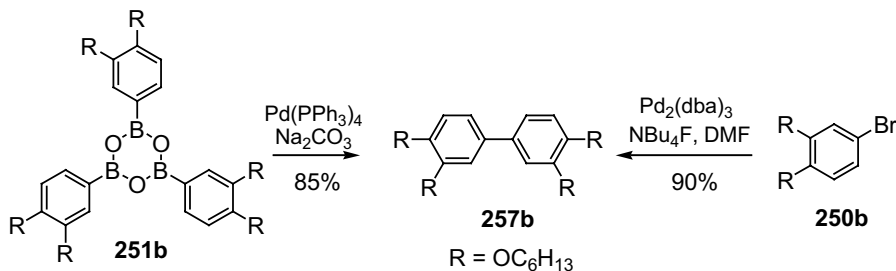
Este tipo de reacción se ha estudiado entre el bifenilo **257b** y derivados bencénicos para la síntesis de trifenilenos no simétricos.<sup>213</sup> En particular, se ha descrito la reacción del bifenilo **257b** con 2-bromo-1-metoxibenceno (**263**) aislándose el 6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-3-bromo-2-metoxitrifeníleno (**264**) con un rendimiento del 40% (Esquema 101). Se decidió abordar la síntesis de los bifenilos **257b-d** y ensayar su ciclación con 2-bromofenol (**262**).

<sup>213</sup> Boden, N.; Bushby, R. J.; Cammidge, A. N.; Headdock, G. *Synthesis*, **1995**, 31.



ESQUEMA 101

En primer lugar, se procedió a sintetizar el 3,3',4,4'-tetrakis(hexiloxi)bifenilo<sup>214,203</sup> (**257b**). Se han descrito numerosos métodos de síntesis de bifenilos, basados la mayoría de ellos en acoplamientos catalizados por metales.<sup>204g,215</sup> Tanto la boroxina **251b** como el 4-bromo-1,2-bis(hexiloxi)benceno (**250b**) resultaron ser sustancias de partida adecuadas para la preparación del bifenilo **257b** (Esquema 102). Cuando se sometió a reflujo una suspensión de la boroxina **251b** con Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (7 mol%) y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> acuoso, el bifenilo **257b** se aisló con un rendimiento del 85%. Por otro lado el calentamiento de una disolución del compuesto bromado **250b** en DMF en presencia de Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (5 mol%) y NBu<sub>4</sub>F (300 mol%) permitió aislar el bifenilo **257b** con un rendimiento del 90%.<sup>216</sup> Los datos espectroscópicos del compuesto **257b** concordaron con los bibliográficos.<sup>214a</sup> Desafortunadamente, el escalado de estas reacciones condujo a rendimientos inferiores del producto aislado.



ESQUEMA 102

<sup>214</sup> a) Stewart, D.; Mchattie, G. S.; Imrie, C. T. *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 47. b) Cooke, G.; Sage, V.; Richomme, T. *Synth. Commun.*, **1999**, 29, 176. c) Paraschiv, I.; Delforterie, P.; Giesbers, M.; Posthumus, M. A.; Marcelis, A. T. M.; Zuilhof, H.; Sudholter, E. J. R. *Liq. Cryst.*, **2005**, 32, 977.

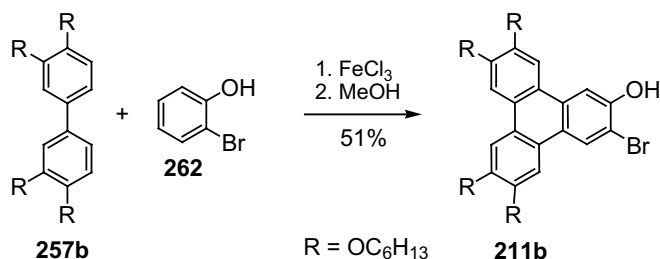
<sup>203</sup> Meier, H.; Rose, B. *J. Prakt. Chem.*, **1998**, 340, 536.

<sup>204g</sup> Hassan, J.; Sevignon, M.; Gozzi, C.; Schulz, E.; Lemaire, M. *Chem. Rev.*, **2002**, 102, 1359.

<sup>215</sup> a) Fanta, P. E. *Chem. Rev.*, **1946**, 38, 139; b) Fanta, P. E. *Chem. Rev.*, **1964**, 64, 613; c) Knight, D. W. *Comprehensive Organic Synthesis*, Vol. 3; Trost, B. M.; Fleming, I. (Eds.); Pergamon: Oxford, 1991, pág. 499.

<sup>216</sup> Seganish, W. M.; Mowery, M. E.; Riggelman, S.; Deshong, P. *Tetrahedron*, **2005**, 61, 2117.

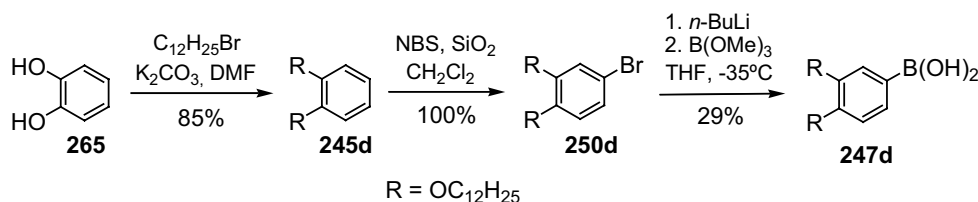
Se ensayó a continuación la ciclación intermolecular del bifénilo **257b** con 2-bromofenol (**262**), por tratamiento con exceso de  $\text{FeCl}_3$  en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  a temperatura ambiente. La adición de MeOH sobre la mezcla de reacción provocó la precipitación del 6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-3-bromo-2-trifenilenol (**211b**), que se purificó mediante cromatografía, aislándose con un rendimiento del 51% (Esquema 103).



ESQUEMA 103

De este modo, se obtuvo **211b** en sólo tres etapas a partir del 1,2-bis(hexiloxi)benceno (**245b**), con un rendimiento global del 46%, frente a siete etapas y un 25% de rendimiento del procedimiento descrito en el apartado 4.1.2.2. Se decidió por tanto emplear el método del bifénilo para la preparación de los derivados con sustituyentes dodeciloxi y metoxi, **211d** y **211c** respectivamente.

La obtención del bifénilo **257d**, con cadenas dodeciloxi, se ensayó por diferentes rutas. En primer lugar, se preparó el ácido borónico **247d** a partir de catecol (**265**).<sup>163</sup>



ESQUEMA 104

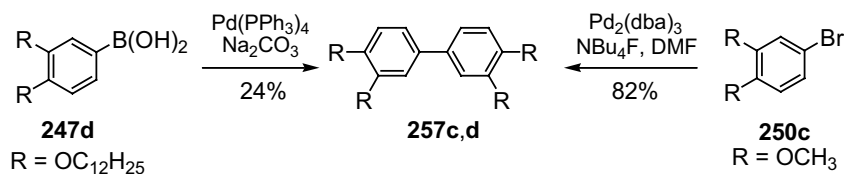
Se realizó la alquilación de los dos grupos hidroxilos de catecol (**265**) usando un exceso de  $\text{K}_2\text{CO}_3$  y 1-bromododecano.<sup>217</sup> El 1,2-bis(dodeciloxi)benceno (**245d**, Esquema 104) se aisló con un 85% de rendimiento. La bromación selectiva del

<sup>163</sup> Yatabe, T.; Harbison, M. A.; Brand, J. D.; Wagner, M.; Müllen, K.; Samori, P.; Rabe, J. P. *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1519.

<sup>217</sup> Tahara, K.; Furukawa, S.; Uji-i, H.; Uchino, T.; Ichikawa, T.; Zhang, J.; Mamdouh, W.; Sonoda, M.; De Schryver, F. C.; De Feyter, S.; Tobe, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 16613.

compuesto **245d** se consiguió bajo condiciones suaves de bromación con el sistema NBS/SiO<sub>2</sub> en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> a temperatura ambiente con un rendimiento del 100%. El espectro de <sup>1</sup>H-RMN del compuesto monobromado **250d** muestra tres grupos de señales a 6.98, 6.96 y 6.73 ppm que integran por un total de tres hidrógenos. En el espectro de masas el ión molecular aparece a *m/z* 526 y 524 mostrando el grupo isotópico característico de los compuestos monobromados. El ácido borónico **247d** se preparó a partir del compuesto **250d** por tratamiento a -35°C con *n*-BuLi y B(OMe)<sub>3</sub>. Después de la hidrólisis ácida se aisló el ácido borónico **247d** como un sólido rosáceo y con un rendimiento del 29%. Los datos espectroscópicos concordaron con los datos bibliográficos.<sup>163</sup>

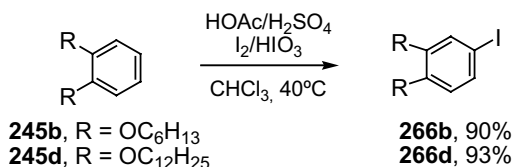
El homoacoplamiento del ácido borónico **247d** en presencia de paladio condujo a rendimientos notablemente inferiores a los obtenidos en la síntesis de **257b**, aislándose el bifenilo **257d** con un rendimiento del 24% a partir del ácido borónico **247d** (Esquema 105). Por otro lado, el 3,3',4,4'-tetrakis(metoxi)bifenilo (**257c**) se preparó a partir del 4-bromoveratrol (**250c**) con un rendimiento del 82%, empleando NBu<sub>4</sub>F en presencia de paladio. El espectro de <sup>1</sup>H-RMN del 3,3',4,4'-tetrakis(metoxi)bifenilo **257c** muestra en la zona aromática señales a 7.10, 7.06 y 6.93 ppm y los metilos a 3.95 y 3.92 ppm. La aparición del ión molecular a *m/z* 274 (pico base) y la medida del punto de fusión confirmaron la estructura del producto. El bifenilo **257d** se aisló como un sólido blanco de baja solubilidad a temperatura ambiente en disolventes como Et<sub>2</sub>O, AcOEt, acetona, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, etc. pero soluble en CHCl<sub>3</sub>. El espectro de <sup>1</sup>H-RMN muestra un singulete a 7.07 ppm, un doble doblete a 7.05 ppm y un doblete a 6.92 ppm que integran por un total de seis hidrógenos aromáticos. En el espectro de <sup>13</sup>C-RMN aparecen seis señales aromáticas entre 149.3 y 113.2 ppm y las señales correspondientes a las cadenas alcoxílicas. En el espectro de masas (IQ<sup>+</sup>) se muestra el ión molecular protonado a *m/z* 892.



ESQUEMA 105

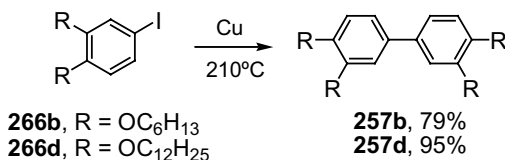
<sup>163</sup> Yatabe, T.; Harbison, M. A.; Brand, J. D.; Wagner, M.; Müllen, K.; Samori, P.; Rabe, J. P. *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1519.

Como alternativa para la síntesis de los bifenilos **257b** y **257d**, decidimos ensayar un acoplamiento de tipo Ullmann mediado por Cu(0) a partir de los yodo derivados **266b** y **266d**. La síntesis del compuesto yodado **266b** se realizó tratando el 1,2-bis(hexiloxi)benceno (**245b**) con  $I_2/HIO_3$  en medio ácido.<sup>218</sup> El 1,2-bis(hexiloxi)-4-yodobenceno (**266b**) se aisló de esta forma con un 90% de rendimiento. El 1,2-bis(dodeciloxi)-4-yodobenceno (**266d**)<sup>219</sup> se aisló con un rendimiento del 93% usando la misma metodología. En ambos casos, los datos espectroscópicos concordaron con los bibliográficos.



ESQUEMA 106

Se sometieron los compuestos yodados **266b** y **266d** a calentamiento a 210°C durante 12 horas en presencia de Cu(0) pulverizado. Los correspondientes bifenilos **257b** y **257d** se aislaron así con rendimientos del 79% y 95%, respectivamente (Esquema 107).

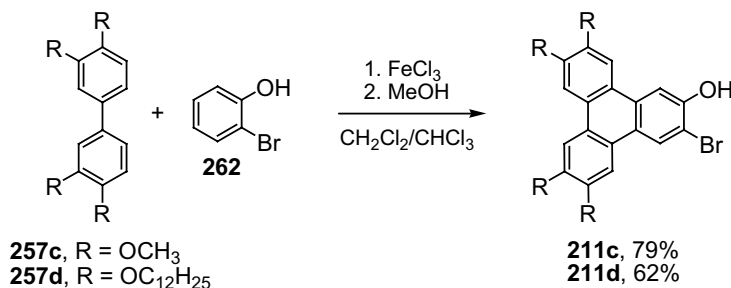


ESQUEMA 107

La síntesis del 3-bromo-6,7,10,11-tetrakis(metoxi)-2-trifenilenol (**211c**) y 3-bromo-6,7,10,11-tetrakis(dodeciloxi)-2-trifenilenol (**211d**) se llevó a cabo por ciclación intermolecular con bromofenol en presencia de FeCl<sub>3</sub> (Esquema 108). El compuesto **211c** se aisló como un sólido grisáceo de baja solubilidad en los disolventes orgánicos de uso más común, con un rendimiento del 79%. En el espectro de <sup>1</sup>H-RMN se observan seis singuletes aromáticos y la señales de los grupos metilo a 4.12 y 4.10 ppm. El espectro de masas muestra el conjunto isotópico asociado con compuestos monobromados a m/z 444 y 442 (pico base).

<sup>218</sup> Foster, E. J.; Babuin, J.; Nguyen, N.; Williams, V. E. *Chem. Commun.*, **2004**, 18, 2052.

<sup>219</sup> Kikkawa, Y.; Koyama, E.; Tsuzuki, S.; Fujiwara, K.; Miyake, K.; Tokuhisa, H.; Kanesato, M. *Langmuir*, **2006**, 22, 6910.

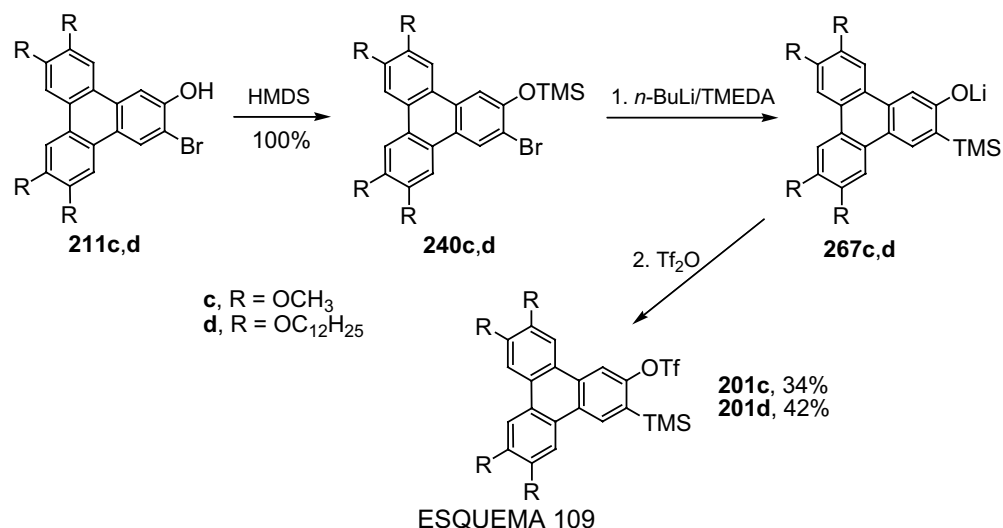


ESQUEMA 108

El trifenilenol **211d** se preparó de forma similar, empleando  $\text{CHCl}_3$  como disolvente. El 3-bromo-6,7,10,11-tetrakis(dodeciloxi)-2-trifenilenol (**211d**) se aisló con un rendimiento del 62% (Esquema 108). En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN se aprecian los seis singuletes aromáticos y un singulete a 5.69 ppm del grupo hidroxilo. El espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN confirma la estructura propuesta. En el espectro de masas se observa el ión molecular a  $m/z$  1061 y 1059.

#### 4.1.2.3.2. Síntesis del 2-trifluorometanosulfonato de 6,7,10,11-tetrakis(metoxi)-3-(trimetilsilil)trifenilenilo (**201c**) y del 2-trifluorometanosulfonato de 6,7,10,11-tetrakis(dodeciloxi)-3-(trimetilsilil)trifenilenilo (**201d**)

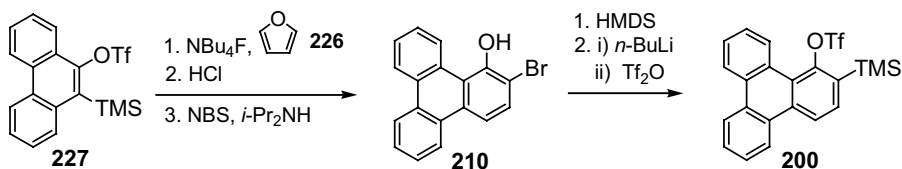
Siguiendo la metodología descrita para la preparación de precursores de arino se trató el bromotrifenilenol **211c** con HMDS (110 mol%), aislándose el sililéter **240c** en forma cuantitativa. Este sililéter se disolvió en THF y se hizo reaccionar con  $n\text{-BuLi}$  (200 mol%) a  $-100^\circ\text{C}$  en presencia de TMEDA (50 mol%) y a continuación con  $\text{Tf}_2\text{O}$  (126 mol%) (Esquema 109). El análisis cromatográfico por ccf mostró una mezcla compleja de reacción en la que se observó un compuesto con un mayor Rf. La separación cromatográfica nos permitió obtener el triflato **201c** con un 34% de rendimiento. En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto **201c** se observa la señal del grupo TMS a 0.52 ppm como un singulete que integra por nueve hidrógenos. En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN aparece el cuadruplete del  $\text{CF}_3$  a 118.6 ppm, con una constante de acoplamiento  $J = 320$  Hz. El espectro de masas muestra el ión molecular a  $m/z$  568.



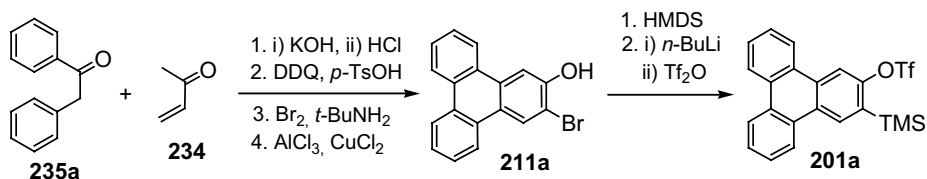
De forma análoga, la síntesis del triflato **201d** se realizó a partir del bromotрифenilenol **204d** aplicando la metodología descrita. Así, el triflato **201d** se aisló con un rendimiento del 42% junto con un 24% del intermedio **267d** protonado. En el espectro de <sup>1</sup>H-RMN del compuesto **201d** aparece el singulete correspondiente al TMS a 0.52 ppm. En el espectro de <sup>13</sup>C-RMN aparece el cuadruplete del grupo CF<sub>3</sub> a 118.9 ppm, con una constante de acoplamiento  $J = 320$  Hz.

A modo de resumen, en el esquema 110 se muestran las rutas sintéticas para la preparación de precursores de dideshidrotрифenilenos que transcurren con el mejor rendimiento global.

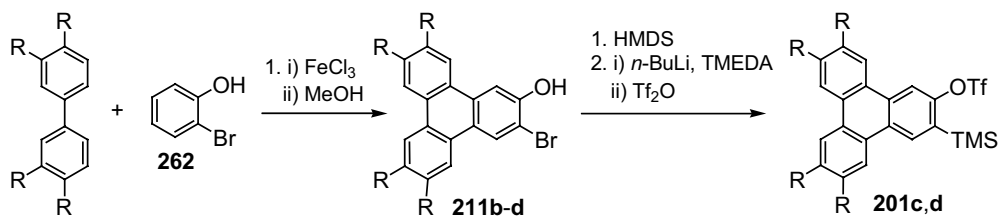




Rendimiento global: 5 etapas, 20%

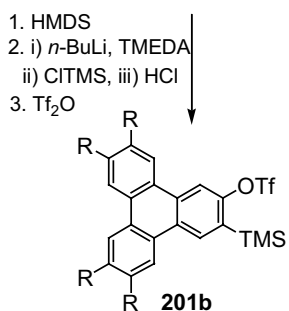


Rendimiento global: 6 etapas, 15%



**257b-d**

**b**,  $\text{R} = \text{OC}_6\text{H}_{13}$   
**c**,  $\text{R} = \text{OCH}_3$   
**d**,  $\text{R} = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$



Rendimiento global: **b**, 4 etapas, 41%  
**c**, 3 etapas, 27%  
**d**, 3 etapas, 26%

ESQUEMA 110

## 4.2. ESTUDIO DE REACCIONES DE CICLOADICIÓN [2+2+2] DE DIDESHIOTRIFENILENOS CATALIZADAS POR Pd(0)

El interés creciente que presenta el diseño y la síntesis de nuevas moléculas aromáticas policíclicas que contengan unidades de trifenileno, nos llevó a plantear como objetivo de esta segunda parte de la tesis doctoral, el estudio de la participación de arinos derivados del trifenileno en reacciones de cicloadición [2+2+2] catalizadas por complejos de paladio, con el fin de obtener trifenilenos de conjugación extendida con estructura novedosa que puedan presentar interesantes propiedades como materiales funcionales, aspecto que trataremos en el último apartado de este trabajo de tesis doctoral.

Concretamente, una vez preparados los triflatos de *o*-(trimetilsilil)trifenilenilo **200** y **201a-d**, precursores del 1,2-dideshidrotrifenileno (**198**), del 2,3-dideshidrotrifenileno (**202a**) y de los derivados funcionalizados (**202b-d**), se abordó el estudio de su participación en reacciones de cicloadición.

### 4.2.1. Estudio de la participación del 1,2-dideshidrotrifenileno (**198**) en reacciones de cicloadición [2+2+2] catalizadas por Pd(0)

Resultados previos obtenidos en nuestro grupo habían demostrado que la cicloadición [2+2+2] catalizada por paladio de arinos policíclicos constituye un nuevo método de síntesis de hidrocarburos policíclicos aromáticos (HPAs) de estructura compleja, empleando condiciones de reacción muy suaves frente a otros métodos clásicos de síntesis de HPAs.<sup>105b,220</sup>

Concretamente, los primeros estudios se centraron en la cicloadición [2+2+2] del bencino (**1**) y de arinos policíclicos como el naftalino (**85**) y los fenantrinos **87**, **88** y **89** (Figura 22).

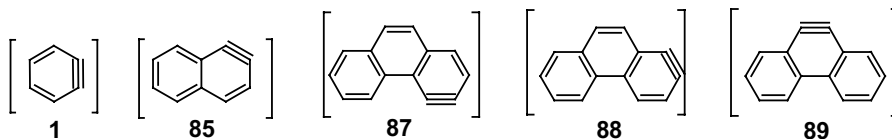


FIGURA 22

<sup>105b</sup> Harvey, R. G. *Polycyclic Aromatic Hydrocarbons*, Wiley: New York, 1997.

<sup>220</sup> a) Buess, C. M.; Lawson, D. D. *Chem. Rev.*, **1960**, 60, 313.

Como se ha descrito en el apartado 1.4.2.1., la cicloadición [2+2+2] de los arinos **87** y **89** da lugar a HPAs congestionados estéricamente y de elevada complejidad estructural como **94** y **96**, respectivamente (Figura 23).<sup>138,89</sup>

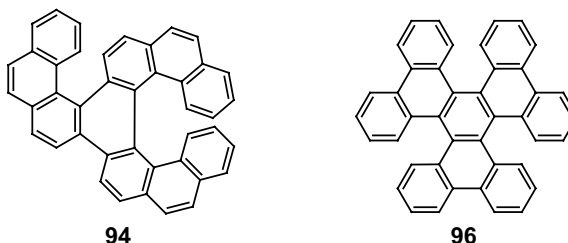


FIGURA 23

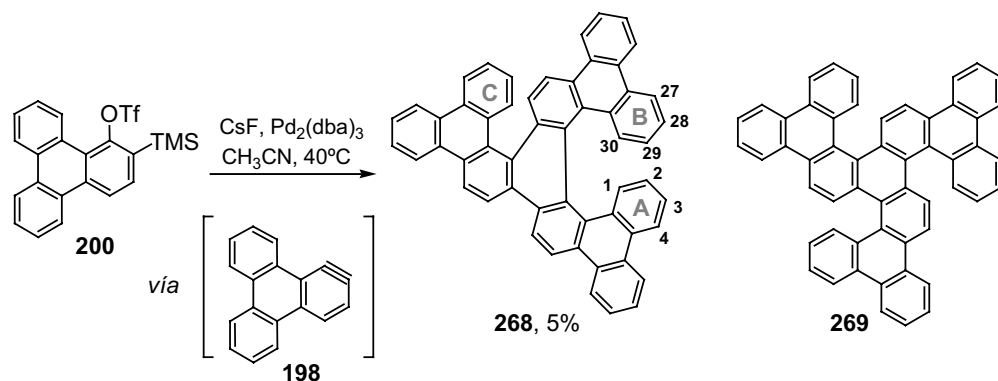
#### 4.2.1.1. Cicloadición [2+2+2] del 1,2-dideshidrotrifenileno (**198**) catalizada por Pd(0)

En base a estos precedentes decidimos ensayar, en primer lugar, la cicloadición [2+2+2] del 1,2-dideshidrotrifenileno (**198**). Este arino policíclico presenta impedimento estérico en torno al “triple” enlace, por lo que se consideró el empleo de Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> como catalizador, evitando el uso de ligandos voluminosos y fuertemente coordinantes como la PPh<sub>3</sub>.

Se sometió a calentamiento una suspensión del triflato **200** en presencia de Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> (5 mol%) y CsF (300 mol%) en CH<sub>3</sub>CN seco (0.03 M) bajo atmósfera de argón. Tras la purificación cromatográfica se aisló el trímero **268**, el tetrabenzo[*a,c,m,o*]trifenileno[1,2-*s*]piceno, con un rendimiento del 5%. Además se encontraron indicios por <sup>1</sup>H-RMN de la presencia del otro trímero posible, el benzo[*j*]fenantro[9,10-*a*]trifenileno[1,2-*f*]piceno (**269**).

<sup>138</sup> Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Org. Lett.*, **1999**, 1, 1555.

<sup>89</sup> Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Org. Lett.*, **2000**, 2, 1629.



ESQUEMA 111

El compuesto **268** presenta una unidad de [7]heliceno y otra de [5]heliceno en la misma estructura. El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN presenta treinta hidrógenos aromáticos. En la tabla 1 se detallan la señales correspondientes a los hidrógenos de los anillos bencénicos A y B, extremos de la unidad de [7]heliceno, asignados mediante experimentos de RMN bidimensional (NOESY y COSY).

H	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	J (Hz)	H	$\delta$ (ppm)	Multiplicidad	J (Hz)
1	7.64	m	-	27	7.93	d	8.1
2	6.34	ddd	8.1, 7.0, 1.1	28	6.80	ddd	8.2, 7.1, 1.2
3	6.98	ddd	8.1, 7.0, 1.2	29	5.99	ddd	8.2, 7.0, 1.1
4	8.09	d	8.1	30	6.63	dd	8.2, 0.9

TABLA 1: Valores de los desplazamientos químicos de los hidrógenos del fragmento A (H1-H4) y del fragmento B (H27-H30) del compuesto **268**.

Estos valores de desplazamiento químico muestran la influencia de la unidad de pentaheliceno (fragmento C) sobre la unidad de [7]heliceno, desapantallando los protones del anillo A y apantallando los del anillo B. A modo de ejemplo la diferencia de desplazamiento químico entre los hidrógenos H1 y H30 es de 1.01 ppm. Una diferencia

tan acusada permite predecir la configuración adoptada por la molécula en disolución, en concreto la disposición relativa de las dos unidades de heliceno, comparando los datos experimentales obtenidos para **268** con los obtenidos mediante cálculos computacionales para **94**. Este tipo de estudio se llevó a cabo con éxito previamente para identificar la configuración del doble heliceno **94**, producto de la trimerización del 1,2-fenantreno.<sup>221</sup> El estudio permitió concluir, en ese caso, que la configuración del producto obtenido es MP frente a la otra configuración relativa posible, MM.<sup>222</sup>

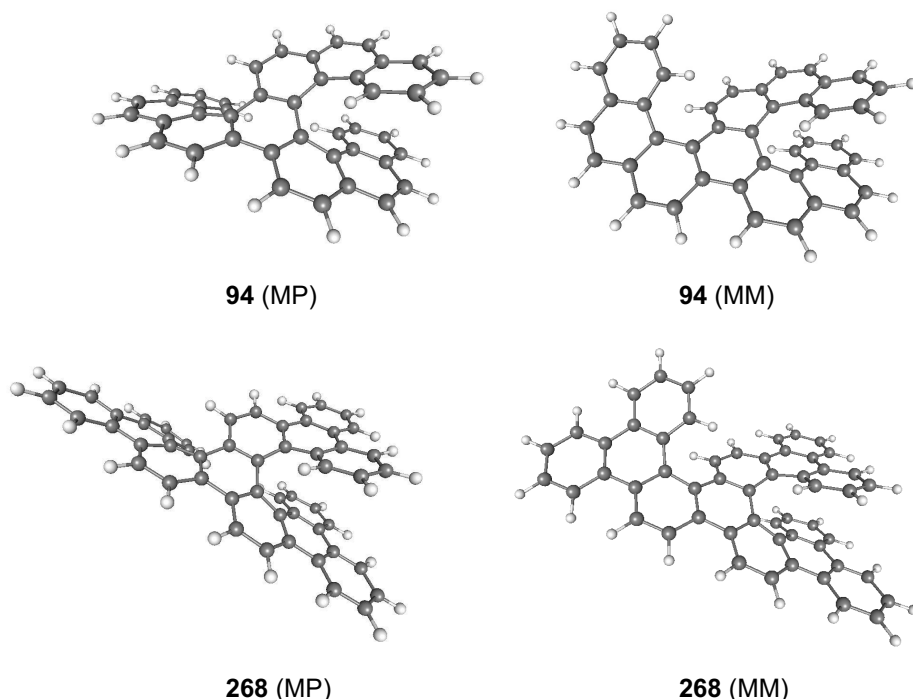


FIGURA 24: Estructura de los [7]helicenos **268** y **94** minimizadas por MM2.<sup>223</sup>

En el caso del compuesto **268** las dos configuraciones posibles serían **268** (MP) y **268** (MM). La comparación de los datos experimentales del compuesto **268** con los obtenidos para el compuesto **94** y con las simulaciones para las dos configuraciones

<sup>221</sup> Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Org. Lett.*, **2003**, 5, 1863.

<sup>222</sup> En la designación de las configuraciones relativas se indica en primer lugar la configuración de la unidad de [7]heliceno (fragmentos A y B) y en segundo lugar la configuración del [5]heliceno (fragmento C).

<sup>223</sup> Modelización realizada con el programa ChemDraw 3D.

posibles de este trímero, sugieren que la configuración en disolución del compuesto **268** es MP.

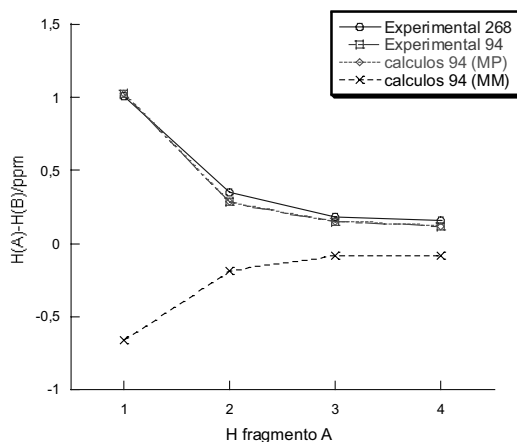
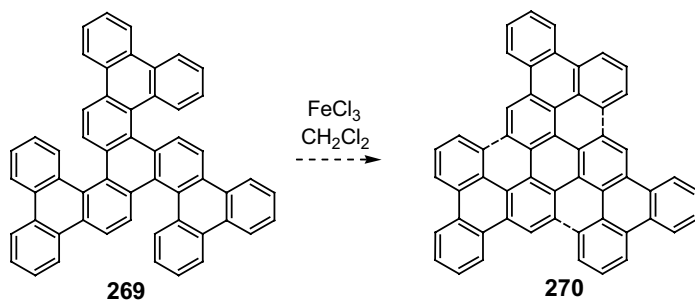


FIGURA 25: Diferencias de los desplazamientos químicos de los hidrógenos del anillo A con respecto a los hidrógenos del anillo B.

La presencia de una unidad de [7]heliceno confiere estabilidad configuracional al trímero **268**, lo que nos lleva a plantear, como objetivo futuro, la síntesis de HPAs quirales mediante cicloadición [2+2+2] enantioselectiva de este tipo de arinos, empleando catalizadores de paladio con ligandos quirales. Recientemente, en nuestro grupo de investigación se han desarrollado versiones asimétricas de este tipo de reacción.<sup>94</sup>

Cabe destacar que el compuesto **269**, el otro trímero detectado en la cicloadición [2+2+2] de **198**, puede considerarse un triple pentaheliceno, que presenta una tensión estérica considerable y podría ser precursor de una estructura de tipo grafeno (**270**, fragmento de grafito) que se podría obtener por ciclación intramolecular de tipo Scholl (Esquema 112).

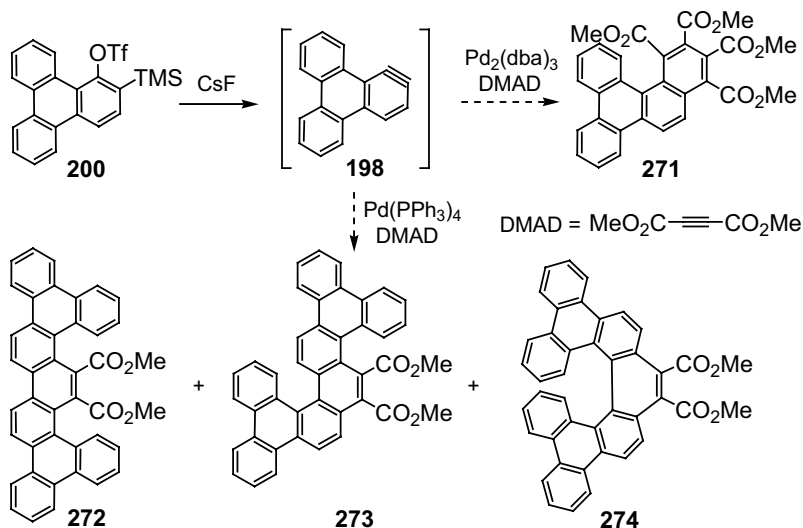
<sup>94</sup> Caeiro, J.; Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Adv. Synth. Catal.*, **2006**, 348, 2466.



ESQUEMA 112

#### 4.2.1.2. Cocicloadiciones [2+2+2] del 1,2-dideshidrotrifenileno (**198**) con DMAD catalizadas por Pd(0)

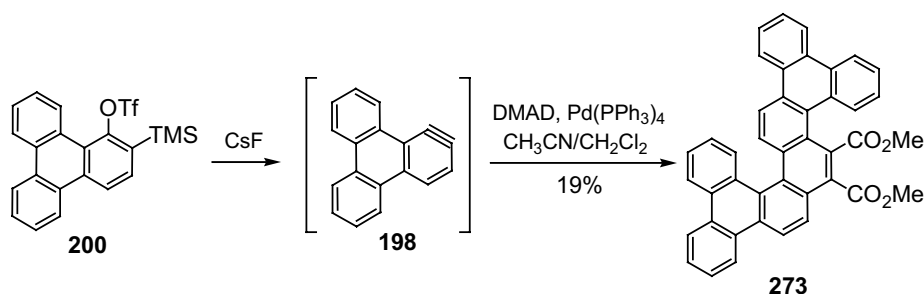
La cocicloadiición [2+2+2] de dos unidades de 1,2-dideshidrotrifenileno (**198**) con una unidad de acetilendicarboxilato de dimetilo (DMAD) proporcionaría una mezcla de los isómeros **272**, **273** y **274** relacionados estructuralmente con [4]-, [5]- y [7]heliceno, respectivamente. Por otro lado, la cocicloadiición [2+2+2] de una unidad de **198** con dos unidades de DMAD daría lugar al compuesto **271**, mostrado en el esquema 113. La quimioselectividad de la reacción se podría controlar con el empleo de diferentes complejos metálicos, como ha sido previamente descrito para reacciones análogas.<sup>42b</sup>



ESQUEMA 113

<sup>42b</sup> Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5827.

El empleo de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como codisolvente fue necesario para disolver el triflato **200**, insoluble en  $\text{CH}_3\text{CN}$ . Se observó que la generación del trifenilino **198** ocurría lentamente, probablemente debido a la presencia de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  como codisolvente que disminuye la solubilidad del CsF. Cuando se trató una disolución del triflato **200** en  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4:1) con DMAD (160 mol%),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (10 mol%) y CsF (300 mol%) bajo atmósfera de argón durante 12 horas, el análisis por ccf mostró una mezcla de reacción compleja, lo que dificultó la separación cromatográfica. La purificación por cromatografía preparativa en  $\text{SiO}_2$  permitió aislar el benzo[*j*]fenantro[9,10-*a*]piceno-7,8-dicarboxilato de dimetilo (**273**) con un rendimiento del 19% (Esquema 114). Cabe destacar que no se aisló ninguno de los otros dos cicloaductos posibles, **272** y **274** (Esquema 113).



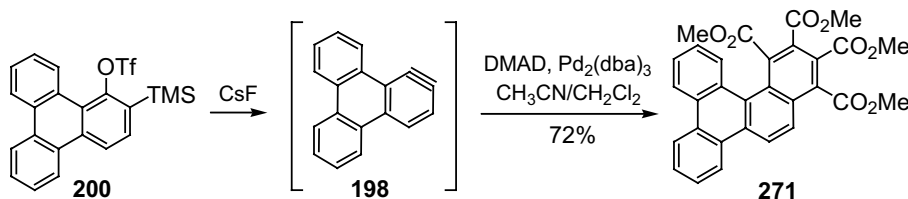
ESQUEMA 114

El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del [5]heliceno **273** muestra entre 8.81 y 7.13 ppm un conjunto de señales aromáticas que integran por un total de veinte hidrógenos, y a 4.07 y 3.16 ppm las señales de los dos metilos. En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN los grupos carbonilo aparecen a 169.4 y 168.5 ppm. En el espectro de masas ( $\text{IQ}^+$ ) se observa el ión molecular a  $m/z$  594.

Se procedió con el ensayo de la reacción de cocicloadición [2+2+2] entre una unidad de 1,2-dideshidrotrifenileno (**198**) y dos unidades de DMAD. El tratamiento a temperatura ambiente de una disolución del triflato **200** en una mezcla  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (4:1) con CsF (300 mol%) en presencia de DMAD (700 mol%) y  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (10 mol%) bajo atmósfera de argón durante 48 horas, condujo a la formación de un sólido en suspensión que se identificó como el poliareno **271** (Esquema 115). La reacción transcurrió con la misma quimioselectividad encontrada previamente en reacciones de cocicloadición [2+2+2] de arinos y así, el benzo[*g*]criseno-11,12,13,14-tetracarboxilato de tetrametilo (**271**) se aisló tras la purificación cromatográfica con un rendimiento del



72%. No se detectaron los productos correspondientes a la cicloadición [2+2+2] del 1,2-dideshidrotirifenileno (**198**) ni los compuestos resultado de la cocicloadición [2+2+2] de dos unidades de arino con una unidad de DMAD.



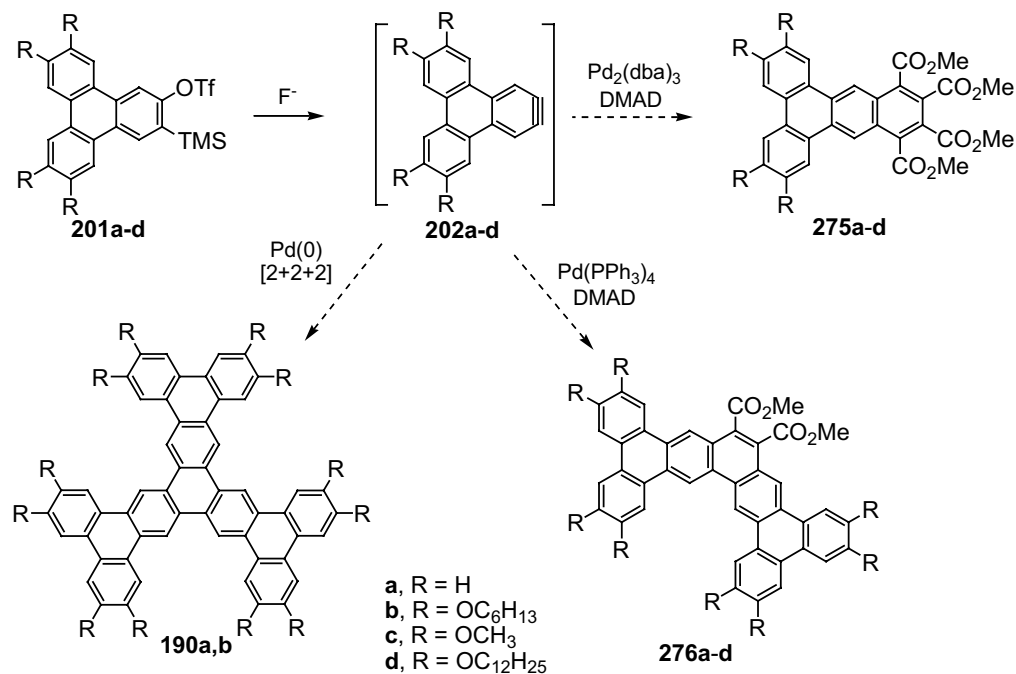
ESQUEMA 115

El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto **271** presenta varios grupos de señales aromáticas comprendidas entre 8.66 y 7.52 ppm que integran por diez hidrógenos, y cuatro singuletes entre 4.09 y 3.12 ppm correspondientes a los grupos éster de metilo. En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN se aprecian los grupos carbonilo a 168.1, 167.5, 167.0 y 165.9 ppm. En el espectro de masas se observa el pico del ión molecular a  $m/z$  510. El espectro de IR muestra un banda ancha a  $1737\text{ cm}^{-1}$ .

#### 4.2.2. Estudio de la participación de los 2,3-dideshidrotirifenilenos (**202a-d**) en reacciones de cicloadición [2+2+2] catalizadas por Pd(0)

La preparación del hexabenzotrínaftileno (*supertrifenileno*, **190a**) mediante cicloadición [2+2+2] del 2,3-dideshidrotirifenileno (**202a**, Esquema 116) constituyó uno de los principales objetivos sintéticos de esta tesis. Intuyendo que un hidrocarburo policíclico de tales características estructurales sería muy insoluble en los disolventes orgánicos habituales, se planteó además la síntesis de derivados sustituidos con cadenas alcoxílicas, que proporcionarían la suficiente solubilidad para la caracterización y procesamiento de los compuestos obtenidos. Los supertrifenilenos **190b** y **190d** han sido preparados previamente por el grupo de Müllen siguiendo una metodología diferente, y presentan interesantes propiedades mesomórficas.<sup>163</sup>

<sup>163</sup> Yatabe, T.; Harbison, M. A.; Brand, J. D.; Wagner, M.; Müllen, K.; Samori, P.; Rabe, J. P. *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1519.



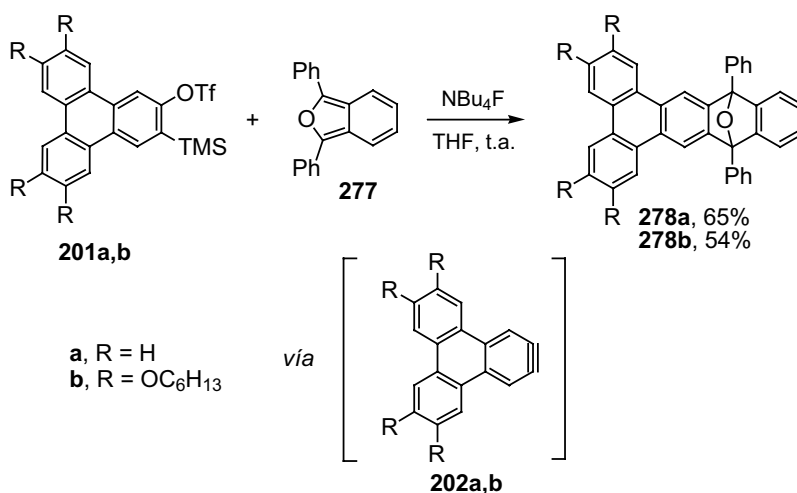
ESQUEMA 116

Se analiza también en este apartado la participación de los trifenilinos **202a-d** en reacciones de cicloadición [2+2+2] catalizadas por complejos de Pd(0) con un alquino deficiente en electrones como el dimetilacetilendicarboxilato de dimetilo (DMAD), reacciones que son altamente quimiosselectivas y conducirían a los sistemas policíclicos **275** y **276** (Esquema 116). Resultan especialmente interesantes las estructuras de los compuestos **275b-d** y **276b-d** en la que se encuentran incorporados sobre el mismo esqueleto grupos dadores y aceptores de electrones. Este tipo de funcionalización podría favorecer interacciones intermoleculares que a nivel supramolecular inducirían la autoorganización de los núcleos aromáticos, favoreciendo así la formación de cristales líquidos.<sup>224</sup>

<sup>224</sup> a) Ringsdorf, H.; Wustefeld, R.; Zerta, E.; Ebert, M.; Wendorff, J. H. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1989**, 28, 914. b) Praefcke, K.; Singer, D. *Handbook of Liquid Crystals*, Vol. 2B; Demus, D.; Goodby, J.; Gray, G. W.; Spiess, H. W.; Vill, V. (Eds.); Wiley-VCH: Weinheim, 1998, pág. 945. c) Weck, M.; Dunn, A. R.; Matsumoto, K.; Coates, G. W.; Lobkovsky, E. B.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1999**, 38, 2741. d) Kumar, S.; Rao, D. S. S.; Prasad, S. K. *J. Mater. Chem.*, **1999**, 9, 2751. e) Goldmann, D.; Janietz, D.; Schmidt, C.; Wendorff, J. H. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2000**, 39, 1851. f) Mahlstedt, S.; Janietz, D.; Stracke, A.; Wendorff, J. H. *Chem. Commun.*, **2000**, 15. g) Attias, A.; Cavalli, C.; Donnio, B.; Guillon, D.; Hapiot, P.; Malthete, J. *Chem. Mater.*, **2002**, 14, 375. h) Kumar, S. *Liq. Cryst.*, **2005**, 32, 1089.

#### 4.2.2.1. Generación de los 2,3-dideshidrotrifenilenos (**202a,b**) y atrapado mediante la cicloadición [4+2] con 1,3-difenilisobenzofurano (**277**)

Una vez preparados los triflatos **201a,b** nos propusimos evaluar su efectividad como precursores de los correspondientes 2,3-dideshidrotrifenilenos **202a,b** mediante su generación y atrapado con un dieno como el 1,3-difenilisobenzofurano (**277**). Así, cuando una disolución de **201a** y **277** (150 mol%) en THF se trató con fluoruro de tetrabutilamonio (NBu<sub>4</sub>F; 140 mol%) a temperatura ambiente, se obtuvo el producto **278a**, resultado de la cicloadición de Diels-Alder entre el compuesto **277** y el arino **202a**, con un 65% de rendimiento (Esquema 117). El triflato **201b** se trató en condiciones similares obteniéndose el areno policíclico funcionalizado **278b**.



ESQUEMA 117

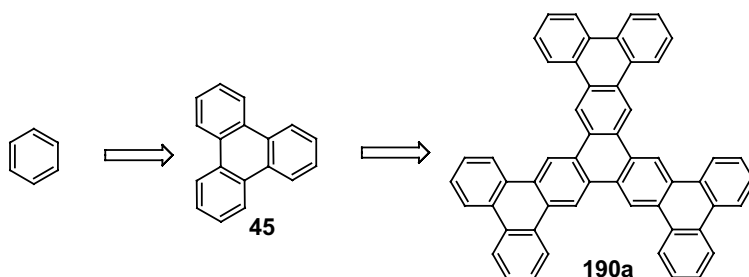
El espectro de <sup>1</sup>H-RMN del cicloaducto **278a** muestra señales aromáticas concordantes con la estructura propuesta, destacando un singulete a 8.57 ppm que integra por dos hidrógenos. En el espectro de <sup>13</sup>C-RMN se observa la señal característica de los carbonos sp<sup>3</sup> cuaternarios a 90.7 ppm. En el espectro de masas (IE<sup>+</sup>) el ión molecular aparece a *m/z* 496 y se observa la señal correspondiente a la pérdida de oxígeno a *m/z* 480. La estructura del areno policíclico funcionalizado **278b** se confirmó por <sup>1</sup>H-RMN, el cual muestra tres singuletes a 8.38, 7.88 y 7.79 ppm que integran por un total de seis hidrógenos y las señales correspondientes a los -OCH<sub>2</sub> como un multiplete entre 4.24 y 4.16 ppm. En el espectro de <sup>13</sup>C-RMN cabe destacar

una señal característica de los carbonos cuaternarios del puente de oxígeno a 90.8 ppm. En el espectro de masas (FAB<sup>+</sup>) aparece el ión molecular protonado a  $m/z$  898.

La obtención de **278a** y **278b** con buenos rendimientos confirma que los triflatos **201a** y **201b** son precursores adecuados de los correspondientes 2,3-dideshidrotrifenilenos, un tipo de arinos que no habían sido generados previamente.

#### 4.2.2.2. Cicloadición [2+2+2] de los 2,3-dideshidrotrifenilenos **202a,b** catalizada por Pd(0)

La síntesis del hexabenzotrinaftileno (*supertrifenileno*, **190a**), el cual posee un sistema  $\pi$  muy extendido y geometría planar, no se ha descrito en bibliografía aunque su estructura ha sido objeto de estudios teóricos.<sup>225</sup> En base a nuestra experiencia en la síntesis de HPAs de conjugación extendida, y por analogía con la cicloadición [2+2+2] del bencino que conduce a la formación de trifenileno (**45**), cabría esperar que la cicloadición [2+2+2] del 2,3-dideshidrotrifenileno (**202a**) catalizada por Pd(0) condujese al hexabenzo[*a,c,k,m,u,w*]trinaftileno (**190a**, Esquema 116).



ESQUEMA 118

La estructura del compuesto **190a** hacía prever una baja solubilidad que probablemente dificultaría su aislamiento y caracterización. Por ello, en el ensayo de cicloadición [2+2+2] se utilizaron unas condiciones experimentales ligeramente distintas a las habitualmente empleadas para la cicloadición [2+2+2] de arinos [CsF (200 mol%), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> ó Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (10 mol%); CH<sub>3</sub>CN].<sup>42a,138,89</sup> Concretamente, se usó THF como disolvente, debido a la insolubilidad del triflato **201a** en CH<sub>3</sub>CN y se descartó la

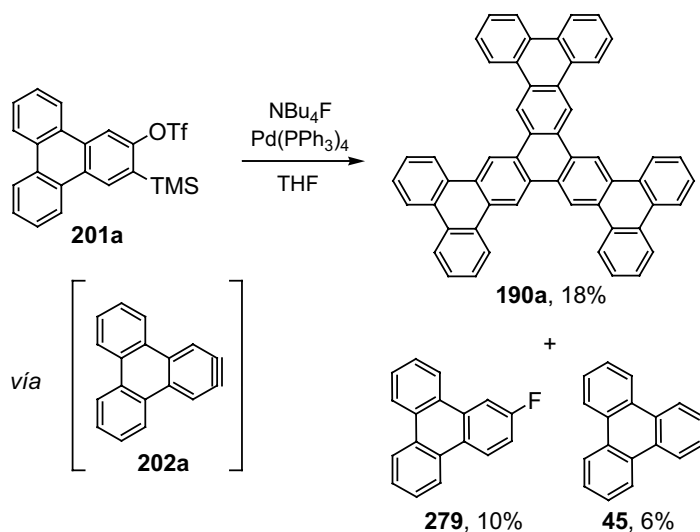
<sup>225</sup> Dias, J. R. *Therm. Acta*, **1987**, 122, 313.

<sup>42a</sup> Peña, D.; Escudero, S.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **1998**, 37, 2659.

<sup>138</sup> Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Org. Lett.*, **1999**, 1, 1555.

<sup>89</sup> Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *Org. Lett.*, **2000**, 2, 1629.

utilización de CsF, sal escasamente soluble en los disolventes orgánicos habituales, como fuente de fluoruro, sustituyéndola por una sal soluble, como es el NBu<sub>4</sub>F. Además se decidió emplear Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> como catalizador, debido a la tendencia del Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> a formar agregados de paladio que, en este caso, serían difíciles de separar del producto de reacción. Así, se trató una disolución del triflato **201a** y Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (10 mol%) en THF con NBu<sub>4</sub>F (150 mol%) a t.a. bajo atmósfera de argón, observándose la aparición de un sólido en suspensión que se separó por filtración. El sólido, de color gris, se identificó como el hexabenzo[*a,c,k,m,u,w*]trinaftileno (**190a**), aislado con un 18% de rendimiento. La purificación cromatográfica del residuo orgánico nos permitió aislar una mezcla de fluorotrifenileno (**279**, 10%) y trifenileno (**45**, 6%).



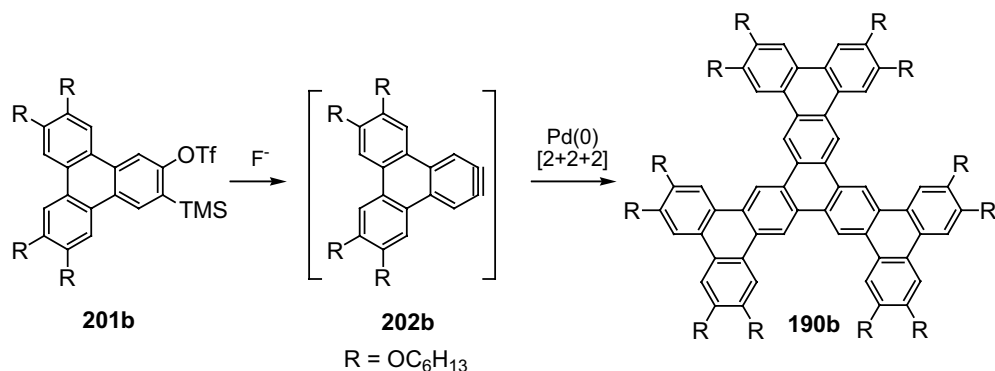
ESQUEMA 119

Debido a la baja solubilidad del compuesto, problema habitual en la química de HPAs de conjugación extendida sin sustituyentes,<sup>143b</sup> resultó difícil obtener un espectro de <sup>1</sup>H-RMN. Finalmente se consiguió registrarlo en un espectrómetro Varian Inova 750 MHz empleando una disolución del compuesto **190a** en C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub> a 90°C. A pesar de la baja intensidad de las señales se observa un grupo de hidrógenos aromáticos desapantallados a 10.08 ppm (singulete), 9.07 ppm (doblete) y 8.76 ppm (doblete), así como dobles dobletes a 7.91 y 7.83 ppm. Dada la simetría de la molécula, cada grupo de señales integra por seis hidrógenos. En el espectro de masas se observa con

<sup>143b</sup> Watson, M. D.; Fechtenkötter, A.; Müllen, K. *Chem. Rev.*, **2001**, 101, 1267.

claridad el ión molecular a  $m/z$  678 y el pico base a  $m/z$  339 (pico mitad). El espectro de masas de alta resolución muestra resultados concordantes con los calculados para la fórmula molecular  $C_{54}H_{30}$  con una masa exacta  $m/z$  678.2343. En el espectro de absorción de UV/VIS se observan seis bandas entre 234 y 352 nm.

A continuación, se abordó la síntesis del *supertrifenileno* funcionalizado **190b** (Esquema 120), que se obtuvo por cicloadición [2+2+2] del trifenilino **202b** en presencia de complejos de Pd(0).



ESQUEMA 120

Con la finalidad de encontrar las condiciones óptimas de reacción se realizaron los experimentos mostrados en la tabla 2.

Entrada	Pd(0)	F <sup>-</sup>	Disolvente	<b>190b</b> (%)
1	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	CsF	CH <sub>3</sub> CN/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	< 20
2	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	CsF	CH <sub>3</sub> CN/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	< 10
3	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	CsF	CH <sub>3</sub> CN/THF	-
4	Pd <sub>2</sub> (dba) <sub>3</sub>	CsF	CH <sub>3</sub> CN/THF	-
5	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	NBu <sub>4</sub> F <sup>a</sup>	THF	< 9
6	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	NBu <sub>4</sub> F <sup>a</sup>	CH <sub>3</sub> CN/THF	< 24
7	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	NBu <sub>4</sub> F <sup>a</sup>	CH <sub>3</sub> CN/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	27
8	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	CsF	CH <sub>3</sub> CN/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	28

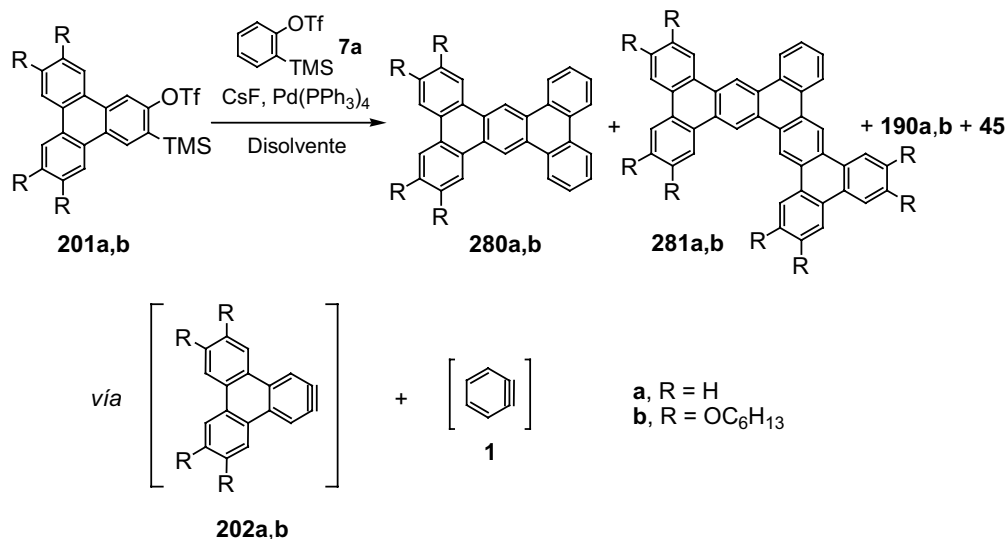
TABLA 2: Optimización de la cicloadición [2+2+2] del trifenilino **202b**. (a) Se realizó la adición lenta del NBu<sub>4</sub>F diluido en THF durante 4 horas.

En un primer ensayo, en el que se reprodujeron las condiciones habituales de trimerización de arinos policíclicos (entrada 1) se aisló el trímero **190b** con un rendimiento inferior al 20%. Se realizaron varios ensayos de optimización de la reacción (entradas 2-8) modificando el disolvente, el complejo de paladio usado como catalizador, la fuente de fluoruro y la dilución de la reacción (0.05 M-0.01 M). El uso de THF como codisolvente y CsF como fuente de fluoruro (entradas 3 y 4) impide la evolución de la reacción. Teniendo en cuenta el éxito de otros experimentos de cicloadición [2+2+2] y coticicloadición [2+2+2] con DMAD en condiciones diluidas y con adición lenta de NBu<sub>4</sub>F realizados en nuestro grupo, se ensayó la reacción bajo distintas condiciones (entrada 5-7). El empleo de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3:1; 0.01 M) y la adición de NBu<sub>4</sub>F diluido durante 4 horas (entrada 7) permitió aislar el trímero **190b** con un 27% de rendimiento. El mismo ensayo usando CsF como fuente de fluoruro condujo a un resultado similar, aislándose el compuesto **190b** con un 28% de rendimiento. La cicloadición [2+2+2] del arino **202b** parece que no resulta tan favorable como la de otros arinos policíclicos estudiados en nuestro grupo de investigación, y por lo general, el análisis por ccf y del espectro de <sup>1</sup>H-RMN de los crudos de reacción muestran la formación de mezclas complejas.

Los datos espectroscópicos del producto obtenido concuerdan con los datos bibliográficos, observándose cierta variación en el desplazamiento químico con la concentración. En el espectro de <sup>1</sup>H-RMN (4.3 mM en CDCl<sub>3</sub>) a temperatura ambiente, se observan tres singuletes a 9.63, 8.27 y 7.81 ppm que integran por seis hidrógenos aromáticos cada uno; además se aprecian las señales de los -OCH<sub>2</sub>- a 4.37 y 4.25 ppm que integran por un total de veinticuatro hidrógenos. En el espectro de <sup>13</sup>C-RMN aparecen seis tipos de carbonos cuaternarios aromáticos entre 149.9 y 123.7 ppm y las señales de los carbonos terciarios a 116.8, 107.8 y 107.0 ppm. El espectro de masas (MALDI-TOF) confirma la obtención del trímero **190b** al mostrar un único pico a *m/z* 1880.6 (ión molecular y pico base). Si comparamos el espectro de absorción UV/Vis de los trímeros **190a,b** con el del supertrifenileno **190a** se observa cierto desplazamiento batocrómico de las bandas de **190b** a longitudes de onda mayores ( $\lambda_{\text{max}}$  = 378 nm para **190b**, 352 nm para **190a**). Este compuesto además presenta un amplio rango de temperaturas de transición cristal-líquido isótropo comprendido entre 170-250°C (desc).

#### 4.2.2.3. Cicloadiciones [2+2+2] cruzadas de los 2,3-dideshidrotrifenilenos **202a,b** con bencino (**1**)

Una alternativa que permite esta metodología de síntesis de HPAs, consiste en la cicloadición [2+2+2] cruzada de diferentes arinos. En los últimos años se ha descrito la generación de arinos derivados de un buen número de sistemas aromáticos,<sup>42c</sup> lo que permitiría acceder a una gran variedad estructural de arenos policíclicos. La generación simultánea de los trifenilinos **202a,b** y bencino (**1**) en el medio de reacción en presencia de cantidades catalíticas de un catalizador de Pd(0), daría lugar a una mezcla de los cuatro posibles productos de cicloadición [2+2+2], es decir, trifenileno (**45**), el trimero **190** y los arenos policíclicos **280** y **281**. Cuando se trató el triflato **201a** bajo las condiciones habituales de cicloadición [2+2+2] en presencia de un exceso del precursor de bencino **7a**, usando una mezcla CH<sub>3</sub>CN/THF como disolvente, se aisló un sólido altamente insoluble compuesto mayoritariamente por el fenantrotrifenileno **280a** (Esquema 121), resultado de la cocicloadición [2+2+2] de una molécula del trifenilino **202a** con dos moléculas de bencino (**1**).



ESQUEMA 121

<sup>42c</sup> Guitián, E.; Pérez, D.; Peña, D. *Topics in Organometallic Chemistry*, Vol. 14; Tsuji, J. (Ed.); Springer Verlag, Weinheim, 2005, pág. 109.



Aunque el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del sólido obtenido en  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  a  $80^\circ\text{C}$  mostró únicamente las señales correspondientes al compuesto **280a**, por espectrometría de masas (MALDI-TOF) se detectó la presencia de los arenos policíclicos **281a** y el trímero **190a**. La baja solubilidad de estos tres arenos policíclicos impidió determinar con exactitud su relación en la mezcla. El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN de **280a** muestra cuatro señales que integran por dieciséis hidrógenos y un singulete especialmente desapantallado que integra por dos hidrógenos a 9.92 ppm. La presencia de los arenos policíclicos **190a** y **281a** queda reflejada en espectrometría de masas (MALDI) en las señales que aparecen a  $m/z$  678 y 528 respectivamente, mientras que el compuesto **280a** aparece a  $m/z$  378. En el espectro de absorción UV/Vis se observan las bandas correspondientes al compuesto **280a**, que coinciden con los datos bibliográficos.<sup>226</sup>

Se ensayó a continuación la cocicloaddición [2+2+2] del arino sustituido **202b** con bencino (**1**). El tratamiento de una mezcla del triflato **201b** y el triflato **7a** (relación 1:4) en  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  con CsF en presencia de cantidades catalíticas de  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  nos permitió aislar, tras la purificación cromatográfica, el 2,3,6,7-tetrakis(hexiloxi)fenantro[9,10-*b*]trifenileno (**280b**, Esquema 121) con un rendimiento del 42%, el 2,3,6,7,16,17,20,21-octakis(hexiloxi)pentabenz[*a,c,h,m,o*]pentafeno (**281b**, 9%) y el trímero **190b** (2%). En este caso, la mayor solubilidad de los compuestos facilitó su separación y caracterización.

En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto **280b** se observa, en la zona aromática, un grupo de señales comprendidas entre 9.63 y 7.66 ppm que integran por catorce hidrógenos. En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN aparecen quince señales aromáticas comprendidas entre 150.0 y 107.4 ppm y las señales de las cadenas alifáticas entre 69.8 y 14.1 ppm. En el espectro de masas se observa el ión molecular a  $m/z$  778. Por otro lado el compuesto **281b** presenta desplazamientos químicos en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN dependientes de la concentración y de la temperatura. Concretamente a 298K con una concentración de 5.0 mM en  $\text{CDCl}_3$  se observan seis singuletes característicos que integran por dos hidrógenos cada uno y dos multipletes a 8.73 y 7.73 ppm que integran por dos hidrógenos cada uno. En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN se observan ocho señales de carbonos terciarios aromáticos. En el espectro de masas el ión molecular aparece a  $m/z$  1329. Cabe destacar que este compuesto muestra un amplio rango de temperaturas de transición cristal-líquido isotrópico, lo que podría indicar la existencia de

<sup>226</sup> Anhalt, J. P.; White, E. H. *Tetrahedron*, **1972**, 28, 2921.

mesofases. Sin embargo, el bajo rendimiento con el que se aisló tras la purificación cromatográfica no permitió obtener la cantidad suficiente para estudiar este comportamiento.

#### 4.2.2.4. Cocicloadición [2+2+2] de los 2,3-dideshidrotrifenilenos **202a-d** con DMAD catalizadas por Pd(0)

El estudio de las reacciones de cocicloadición [2+2+2] de los trifenilinos **202a** y **202b** con DMAD nos permitiría el acceso a trifenilenos de conjugación extendida que resultan de gran interés desde el punto de vista sintético al constituir nuevos derivados de trifenileno con un sistema  $\pi$  extendido y funcionalizado (Figura 26). Las propiedades observadas en el trímero **190b** hicieron de los compuestos **275b** y **276b** objetivos sintéticos atractivos, ya que previsiblemente podrían mostrar comportamiento de cristal líquido.

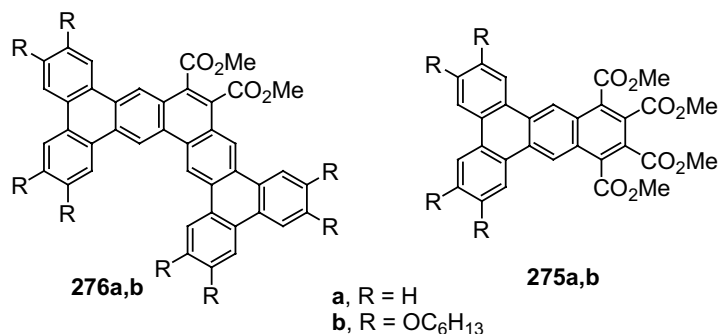
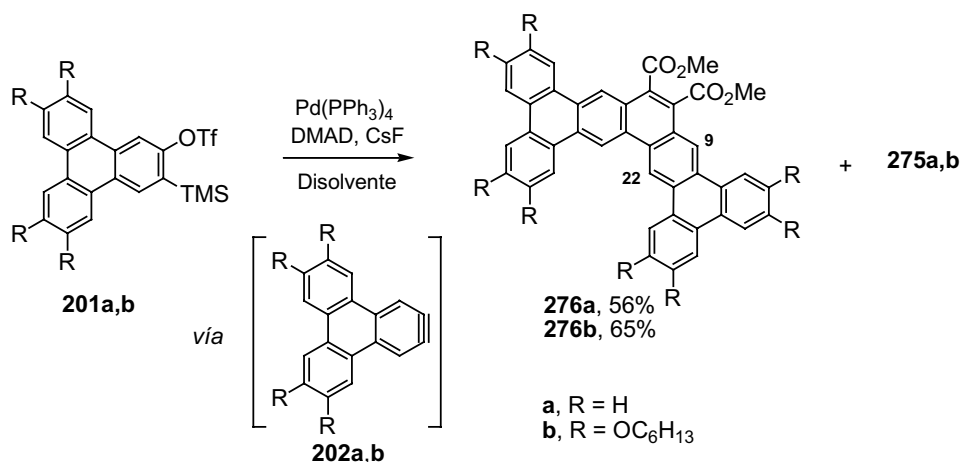


FIGURA 26

Cuando el triflato **201a**, precursor del 2,3-dideshidrotrifenileno (**202a**) se sometió a las condiciones de reacción optimizadas para la reacción entre dos moléculas de arino y una molécula de alquino (DMAD), empleando como catalizador Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>, se observó la quimioselectividad esperada.<sup>42b</sup> La reacción del triflato **201a**, DMAD (140 mol%), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (10 mol%) y CsF anhidro (400 mol%) en una mezcla CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3:1, 0.035 M) a temperatura ambiente durante 12 horas condujo a la formación mayoritaria de un compuesto de baja solubilidad que fue aislado por filtración, tras realizar lavados con una mezcla MeOH/H<sub>2</sub>O, y que se identificó como el

<sup>42b</sup> Peña, D.; Pérez, D.; Guitián, E.; Castedo, L. *J. Am. Chem. Soc.*, **1999**, 121, 5827.

tetrabenzo[*a,c,m,o*]pentafeno-10,11-dicarboxilato de dimetilo (**276a**), que se obtuvo con un rendimiento del 56%. La purificación cromatográfica de la fase orgánica proveniente de la filtración permitió aislar además el compuesto **275a** con un 16% de rendimiento. El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto **276a** en  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  muestra como señales más representativas de la estructura policíclica dos singuletes desapantallados a 9.87 y 9.32 ppm que integran por dos hidrógenos cada uno y que corresponden a los hidrógenos H9 y H22 respectivamente, y un singulete a 4.23 ppm que integra por los seis hidrógenos correspondientes a los metilos del grupo éster. El espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN, realizado a 100°C en  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  muestra la señal del carbonilo a 168.1 ppm y la señal del metilo del grupo éster a 52.7 ppm. La presencia del grupo carbonilo se observa también en el espectro de IR en el que aparece una banda a  $1730\text{ cm}^{-1}$ . En el espectro de masas ( $\text{FAB}^+$ ) se observa el pico del ión molecular  $m/z$  594, aunque con una intensidad baja. El espectro de absorción UV/Vis en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  de este compuesto muestra cinco bandas de absorción comprendidas entre 274 y 379 nm.



ESQUEMA 122

La optimización de la cicloadición [2+2+2] entre dos unidades del trifenilino funcionalizado **202b** con una unidad de DMAD se realizó teniendo en cuenta los resultados obtenidos para la cicloadición [2+2+2] de dicho arino (apartado 4.2.2.2). Cuando se ensayó la reacción empleando THF seco (0.05 M) como disolvente y  $\text{NBu}_4\text{F}$  se obtuvo una mezcla de reacción compleja de la que aisló el compuesto **276b** con un 13% de rendimiento (Tabla 3, entrada 1). Este resultado no es del todo extraño ya que la solubilidad del  $\text{NBu}_4\text{F}$  conduce a una generación rápida, no controlada, del arino en

el medio de reacción. El uso de CsF anhidro (400 mol%) y CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3:1; 0.05 M) condujo a un rendimiento del 51% de **276b** (entrada 2). Sorprendentemente, el empleo de CH<sub>3</sub>CN/THF (5:1; 0.05 M) como disolvente, al contrario de lo que ocurría en la cicloadición [2+2+2] de este arino (apartado 4.2.2.2), favoreció la formación del compuesto **276b** (entrada 3). El aumento de la dilución [CH<sub>3</sub>CN/THF (10.5:1, 0.016 M), entrada 4] apenas afectó al rendimiento, aislándose el 2,3,6,7,14,15,18,19-octakis(hexiloxi)tetrabenzo[*a,c,m,o*]pentafeno-10,11-dicarboxilato de dimetilo (**276b**) con un 65% de rendimiento. De la purificación cromatográfica se aisló también el compuesto **275b** con un 18% de rendimiento, resultado de la cicloadición de una unidad de trifenilino **202b** con dos unidades de DMAD.

Entrada	Pd(0)	F <sup>-</sup>	Disolvente <sup>a</sup>	<b>276b</b> (%)
1	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	NBu <sub>4</sub> F	THF	13
2	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	CsF	CH <sub>3</sub> CN/CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	51
3	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	CsF	CH <sub>3</sub> CN/THF	64
4	Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub>	CsF	CH <sub>3</sub> CN/THF	65

TABLA 3: Optimización de la cocicloadición [2+2+2] de **202b** con DMAD catalizada por Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>. (a) Las reacciones transcurrieron a temperatura ambiente.

Durante la caracterización espectroscópica del compuesto **276b** se observó una fuerte dependencia de los desplazamientos químicos en el espectro de <sup>1</sup>H-RMN con la concentración y la temperatura, indicio de interacciones de tipo  $\pi$  en disolución (apartado 4.3). En el espectro de <sup>1</sup>H-RMN en CDCl<sub>3</sub> (3.7 mM) a 293K se observan en la zona aromática seis singuletes que integran por dos hidrógenos cada uno, la señal característica del metilo a 4.12 ppm y varios multipletes que corresponden a las cadenas alifáticas. En el espectro de <sup>13</sup>C-RMN la señal del carbonilo aparece a 168.7 ppm, un valor desplazado a campo alto respecto al compuesto no sustituido. El espectro de masas (FAB<sup>+</sup>) muestra el ión molecular a m/z 1395 (pico base). En el espectro de IR aparecen bandas a 2925, 2856 cm<sup>-1</sup> de las cadenas alcoxílicas y el carbonilo del éster a 1717 cm<sup>-1</sup>, confirmando la estructura propuesta. El espectro de absorción UV/Vis del compuesto **276b** muestra un aspecto similar al del compuesto

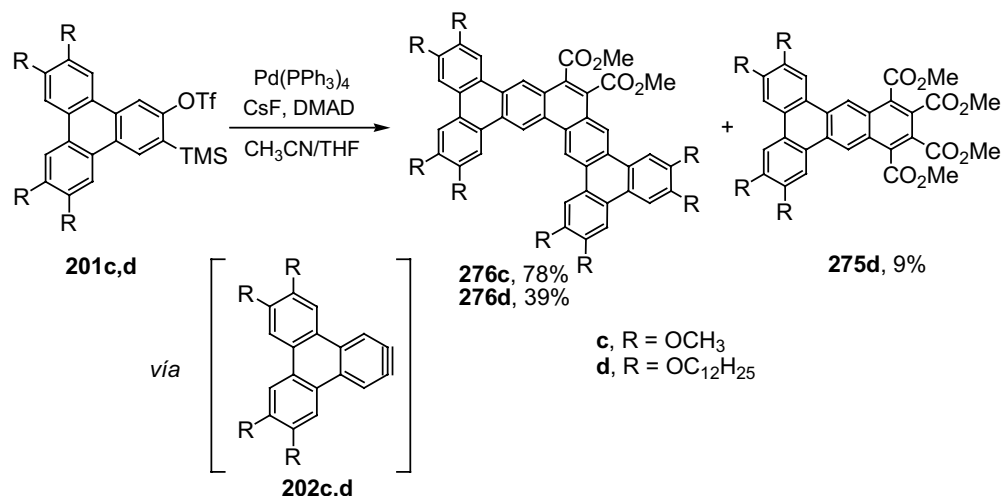
**276a** aunque se observa un claro desplazamiento batocrómico: para el compuesto **276b** aparecen bandas con longitudes de onda 415 y 380 nm mientras que para el compuesto **276a** aparecen a 379 y 353 nm respectivamente.

La síntesis de derivados estructuralmente relacionados con el compuesto **276b** en los que se modifica la longitud de las cadenas alcoxílicas nos permitiría estudiar la influencia de éstas sobre las interacciones intermoleculares. Así, se abordó la síntesis de los compuestos **276c** y **276d**, cuya diferencia reside en la longitud de los grupos alcoxílicos. En el compuesto **276d** disponemos de un sistema funcionalizado con cadenas relativamente largas ( $-\text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ ), lo que podría favorecer la fluidez de las mesofases formadas y modificar sus propiedades mesomórficas. Por el contrario, en el compuesto **276c**, los grupos metoxi no favorecerían el comportamiento mesomórfico, pero nos permitirían un mejor análisis de las interacciones intermoleculares en estado sólido.

Cuando se generó el trifenilino **202c** en presencia de DMAD (140 mol%),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (10 mol%) y CsF anhidro (300 mol%) usando como disolvente  $\text{CH}_3\text{CN}$  (0.04 M) bajo atmósfera de argón durante 12 horas se aisló un sólido de baja solubilidad en los disolventes orgánicos comunes. El sólido obtenido se lavó con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  y DMSO, aislándose el 2,3,6,7,14,15,18,19-octakis(metoxi)tetrabenzo[*a,c,m,o*]penta-feno-10,11-dicarboxilato de dimetilo (**276c**, Esquema 123) con un rendimiento del 78%. A pesar de la baja solubilidad de este compuesto se pudo realizar un espectro de  $^1\text{H}$ -RMN en  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$  a 393K, que muestra seis singuletes aromáticos entre 9.98 y 7.92 ppm, y las señales de los diez metilos como singuletes comprendidos entre 4.29 y 4.19 ppm. Se observó además una pequeña dependencia del desplazamiento químico con la concentración. En el espectro de masas (MALDI-TOF) se observa el ión molecular a  $m/z$  834 (pico base) y se detecta además la formación del dímero a  $m/z$  1691 ( $\text{M}_2+\text{Na}$ )<sup>+</sup>.

En el caso del triflato **201d** las condiciones óptimas de reacción se consiguieron con su tratamiento con  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (10 mol%), DMAD (145 mol%) y CsF (610 mol%) en una mezcla  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}$  (10.5:1; 0.02 M) calentada a 30°C durante 14 horas bajo atmósfera de argón. Así se aisló el compuesto **276d** con un 39% de rendimiento. Además se aisló el compuesto **275d** con un 9% de rendimiento, resultado de la cicloadición [2+2+2] de una molécula del trifenilino **202d** con dos unidades de DMAD (Esquema 123). El espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto **276d** en  $\text{CDCl}_3$  (14.4 mM) a 298K muestra seis señales aromáticas entre 9.57 y 7.64 ppm como singuletes que integran por un total de doce hidrógenos. El singulete de los metilos de los grupos éster

se observa a 4.06 ppm. En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN la señal del grupo carbonilo aparece a 168.7 ppm. En el espectro de IR se observa una banda a  $1711\text{ cm}^{-1}$ . En el espectro de masas (MALDI-TOF) aparece el ión molecular a  $m/z$  2068, confirmando la estructura propuesta.

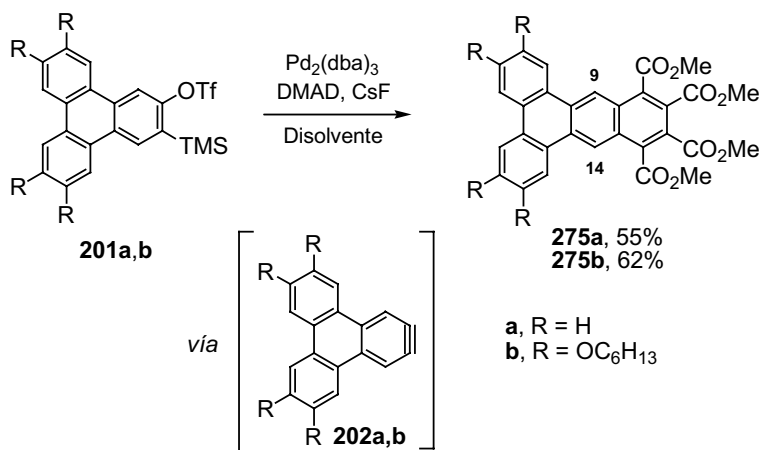


ESQUEMA 123

Una vez comprobado que la reacción de cicloadición [2+2+2] de los arinos **202a-d** con DMAD utilizando  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  como catalizador transcurre con la quimioselectividad esperada, proporcionando mayoritariamente los productos de reacción de dos unidades de arino con una unidad de alquino, decidimos ensayar la reacción de cicloadición de **202a** y **202b** con DMAD utilizando  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  como catalizador. El uso de este catalizador de paladio conduciría quimioselectivamente al producto resultado de la cicloadición [2+2+2] de una unidad de trifenilino **202a** y **202b** con dos unidades de DMAD (Esquema 124).

Se trató el triflato **201a** con CsF anhidro (400 mol%),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  (5 mol%) y DMAD (500 mol%) en una mezcla  $\text{CH}_3\text{CN/CH}_2\text{Cl}_2$  (3:1, 0.05 M). Después de 12 horas de reacción bajo atmósfera de argón, la purificación del crudo de reacción por cromatografía en columna permitió aislar el benzo[b]trifenileno-10,11,12,13-tetracarboxilato de tetrametilo (**275a**), como un sólido amarillo con un rendimiento del 55% (Esquema 120). En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto **275a** se distinguen dos singuletes a 4.15 ppm y a 3.97 ppm correspondientes a los doce hidrógenos de los ésteres metílicos. En la zona aromática, se observa un singulete característico

desapantallado a 9.30 ppm que corresponde a los hidrógenos H9 y H14. La presencia de los grupos carbonilo se confirma en el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN, en el que aparecen señales a 167.4 y 166.9 ppm. El espectro de IR muestra dos bandas a 1732 y 1721  $\text{cm}^{-1}$ , características de este grupo funcional. En el espectro de masas de **275a** se observa el pico del ión molecular a  $m/z$  510 como pico base.



ESQUEMA 124

Por otro lado, las condiciones que proporcionaron los mejores rendimientos de **275b** fueron aquellas en las que se trató el triflato **201b** con DMAD (590 mol%),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  (5 mol%) y CsF anhidro (470 mol%) en una mezcla  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}$  (5:1; 0.035 M). El 2,3,6,7-tetrakis(hexiloxi)benzo[*b*]trifenileno-10,11,12,13-tetracarboxilato de tetrametilo (**275b**) se aisló con un 62% de rendimiento (Esquema 124).

Las señales del espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto **275b** concuerdan con la estructura propuesta: en la zona aromática se observan tres singuletes que integran por un total de seis hidrógenos a 9.11, 8.02 y 7.75 ppm. La presencia de carbonilo aparece reflejada tanto en el espectro de IR, en el que aparecen dos bandas a 1733 y 1724  $\text{cm}^{-1}$ , como en el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN que muestra dos señales a 167.6 y 167.0 ppm. En el espectro de masas se observa el ión molecular a  $m/z$  910 (pico base). El compuesto **275b** respecto al compuesto **275a** ( $\lambda_{\text{max}} = 394 \text{ nm}$ ) experimenta desplazamiento batocrómico de la banda de absorción a longitud de onda máxima hacia la zona del visible, alcanzando un valor de 412 nm.

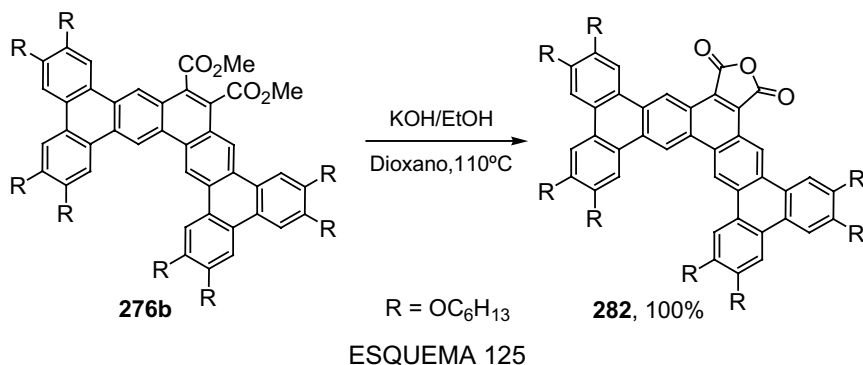
#### 4.2.2.5. Síntesis de derivados del compuesto 276b

Como se ha mencionado, el tetrabenzopentafeno **276b** presentó claras evidencias de su capacidad para formar agregados supramoleculares en disolución y en estado sólido, algo que se describe en el apartado 4.3. Por ello, se planteó la síntesis de nuevas moléculas basadas en el compuesto **276b**, teniendo en cuenta el efecto adicional que ejercen determinados grupos funcionales sobre el empaquetamiento molecular, y consecuentemente, sobre sus propiedades como materiales moleculares (ver apartado 2.3.). Los grupos éster se pueden transformar fácilmente en otros grupos funcionales como ácidos carboxílicos, alcoholes, amidas, etc.<sup>227</sup> La síntesis de derivados estructuralmente relacionados con el compuesto **276** también sería posible mediante la cicloadición [2+2+2] de los correspondientes 2,3-dideshidrotrifenilenos funcionalizados (**202**) con diferentes alquinos con deficiencia electrónica derivados del DMAD.

La transformación de los grupos éster del compuesto **276b** constituye una alternativa interesante a la hora de modificar las propiedades de este nuevo sistema policíclico. El tratamiento del diéster **276b** bajo condiciones típicas de hidrólisis básica nos permitiría obtener el ácido dicarboxílico correspondiente. Así, una suspensión del compuesto **276b** en dioxano se trató con KOH en exceso y se calentó a 110°C durante 2 horas (Esquema 122). La desaparición de la sustancia de partida se comprobó por ccf y se observó la formación de un compuesto de menor R<sub>f</sub>. La elaboración en medio ácido provocó el cambio de color de la fase orgánica de amarillo a rojo intenso. El residuo sólido de color rojizo obtenido mostró a temperatura ambiente baja solubilidad en varios disolventes comunes (AcOEt, Et<sub>2</sub>O, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, etc.), sin embargo se disolvió fácilmente en CHCl<sub>3</sub>. La purificación del residuo se realizó por filtración sobre SiO<sub>2</sub> usando CHCl<sub>3</sub> como eluyente, aislándose el anhídrido 2,3,6,7,14,15,18,19-octakis(hexiloxi)tetrabenzo[*a,c,m,o*]pentafeno-10,11-dicarboxílico (**282**) con un excelente rendimiento del 100%.

<sup>227</sup> Larock, R. C. *Comprehensive Organic Transformations: a guide to functional group preparations*; 2a edición; VCH, 1989.





En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto **282** en  $\text{CDCl}_3$  (19.2 mM) a 313K se observa la desaparición del singlete de los metilos de los grupos éster y la presencia de seis singletes en la zona aromática comprendidos entre 8.87 y 6.87 ppm. La dependencia de los desplazamientos químicos con la concentración y la temperatura, y el ensanchamiento de las señales observadas indican una fuerte interacción intermolecular, aspecto que se estudia en el apartado 4.3. En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN aparece la señal de carbonilo a 163.8 ppm. En el espectro IR aparece una banda de intensidad media a  $1758\text{ cm}^{-1}$ . En el espectro de masas (MALDI-TOF) se detecta el ión molecular a  $m/z$  1349 (pico base), masa que se corresponde con el anhídrido dicarboxílico **282**.

Se decidió ensayar la reacción de cicloadición [2+2+2] del arino **202b** con otros alquinos deficientes en electrones. Concretamente se probó la cicloadición [2+2+2] con alquinos derivados del DMAD con mayor impedimento estérico (**283**, Figura 27) y quirales (**284**, **285**), con el fin de comprobar la influencia de estos sustituyentes en las posibles mesofases.

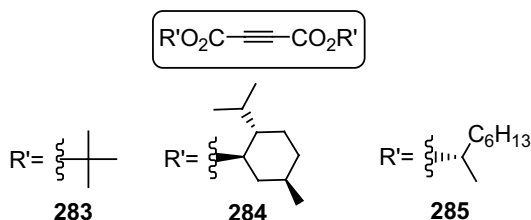
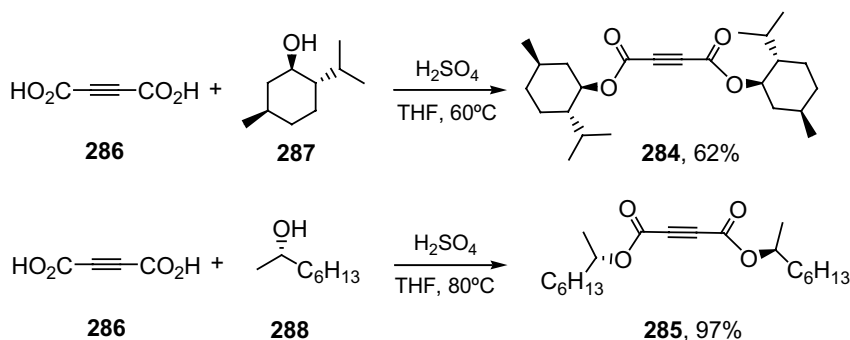


FIGURA 27

El alquino **283** es un compuesto comercial. Los alquinos **284** y **285**, cuya síntesis no ha sido descrita en bibliografía, se obtuvieron por calentamiento de una disolución

del ácido acetilendicarboxílico (**286**) y los alcoholes correspondientes en medio ácido (Esquema 126). Cuando se calentó a 60°C una mezcla de (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentol (**287**) y **286** en THF, en presencia de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado, se observó por ccf la aparición de un compuesto mayoritario con un mayor R<sub>f</sub>. Tras la purificación cromatográfica se aisló el acetilendicarboxilato de bis[(1*R*,2*S*,5*R*)-2-isopropil-5-metilciclohexilo] (**284**) con un 62% de rendimiento. El calentamiento de una mezcla de **286** y (*S*)-2-octanol (**288**) en medio ácido a 80°C condujo a la formación del acetilendicarboxilato de bis[(*S*)-2-octilo] (**285**) con un excelente rendimiento del 97% (Esquema 126).

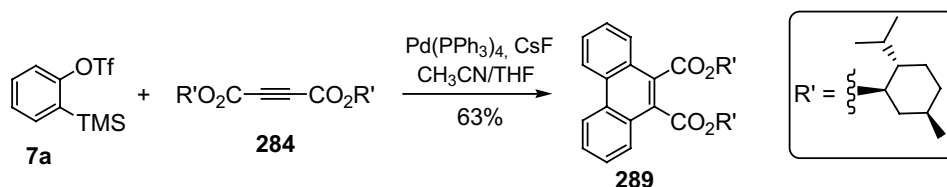


ESQUEMA 126

El espectro de <sup>1</sup>H-RMN del alquino **284** muestra un doble triplete a 4.82 ppm con un valor de las constantes de acoplamiento de 11.0 y 4.5 Hz, que integra por dos hidrógenos. Entre 2.03 y 0.83 ppm se observan varios multipletes que integran por un total de dieciocho hidrógenos. Las señales asignables a los seis metilos de la molécula aparecen a 0.89 y 0.74 ppm. En el espectro de <sup>13</sup>C-RMN aparece la señal del carbonilo a 151.6 ppm, los carbonos cuaternarios del alquino a 74.6 ppm y el carbono terciario más desapantallado a 77.6 ppm. El espectro de masas (IQ<sup>+</sup>) muestra el ión molecular protonado a *m/z* 391.

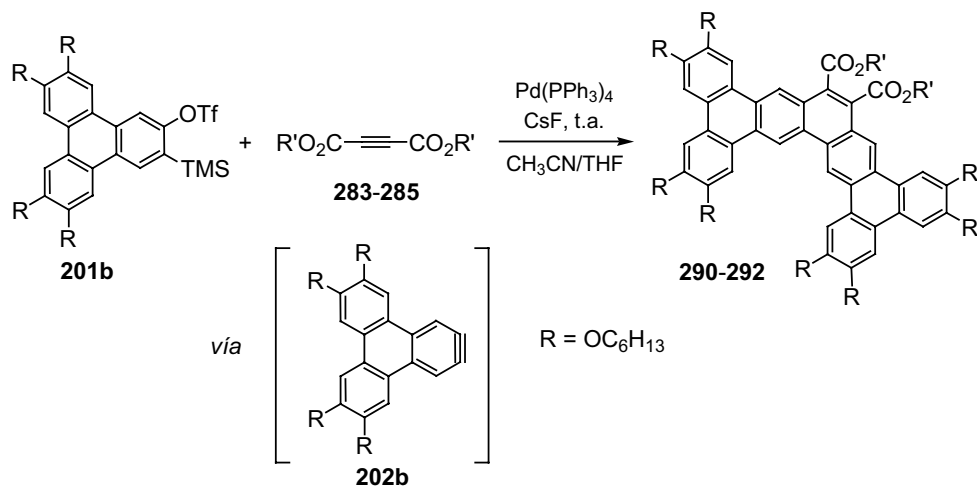
El espectro de <sup>1</sup>H-RMN del alquino **285** muestra un multiplete a 5.08-4.96 ppm que integra por dos hidrógenos y dos multipletes comprendidos entre 1.71 y 1.22 ppm que integran por 20 hidrógenos. Las señales correspondientes a los metilos aparecen a 1.26 ppm y 0.86 ppm. El espectro de <sup>13</sup>C-RMN muestra el carbonilo a 151.6 ppm, los carbonos cuaternarios del alquino a 76.5 ppm y la señal del carbono terciario unido al oxígeno a 74.7 ppm. En el espectro de masas aparece el ión molecular protonado a *m/z* 339 como pico base. En el espectro de IR se observa la banda característica de carbonilo a 1721 cm<sup>-1</sup>.

Se realizó un ensayo previo de cicloadición [2+2+2] usando el triflato **7a**, precursor de bencino (**1**), y el alquino **284** (Esquema 127) bajo las condiciones optimizadas para la cicloadición [2+2+2] de dos unidades de bencino con una unidad de alquino [CsF anhidro (200 mol%), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (10 mol%), alquino **284** (140 mol%) y CH<sub>3</sub>CN/THF (15:2; 0.04 M)]. El uso de THF como codisolvente se hizo necesario para disolver completamente el alquino **284**. La purificación cromatográfica del crudo de reacción condujo a la obtención de trifenileno (**45**, 29%) y del compuesto **289** con un rendimiento del 63%. El espectro de <sup>1</sup>H-RMN del diéster **289** muestra como señales más destacables dos dobletes a campo bajo a 8.71 y 8.09 ppm y dos dobles dobletes a 7.72 y 7.65 ppm, que integran por un total de ocho hidrógenos aromáticos. El doble triplete desapantallado característico del 2-isopropil-5-metilciclohexilo aparece a 5.08 ppm e integra por dos hidrógenos. La presencia del carbonilo se confirma tanto en el espectro de <sup>13</sup>C-RMN como en el espectro de infrarrojo.



ESQUEMA 127

Se procedió a continuación con los ensayos de cicloadición [2+2+2] del 6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-2,3-dideshidrotrifenileno (**202b**) y los alquinos **283-285** (Esquema 128).



Entrada	Alquino	R'	Producto	Rendimiento (%)
1	<b>283</b>		<b>290</b>	54
2	<b>284</b>		<b>291</b>	76
3	<b>285</b>		<b>292</b>	72

TABLA 4: Ver esquema 128. Obtención de derivados estructurales del compuesto **276b**

Cuando se trataron el triflato **201b** y el alquino **283** (225 mol%) en una mezcla CH<sub>3</sub>CN/THF (10.5:1; 0.016 M) con CsF anhidro (300 mol%) y Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (10 mol%) bajo atmósfera de argón durante 12 horas, se obtuvo el compuesto **290** con un rendimiento del 54% (entrada 1, Tabla 4). El uso de las mismas condiciones de reacción empleando el alquino **284** (entrada 2) permitió aislar el compuesto **291** con un 76% de rendimiento. Cabe destacar que también se aisló el trímero **190b** con un 16% de rendimiento en ambos casos. El ensayo de la cicloadición [2+2+2] del 6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-2,3-dideshidrotrifenileno (**202b**) en las condiciones ensayadas en los experimentos

anteriores con el alquino **285** (220 mol%) condujo al compuesto **292** con un 72% de rendimiento (entrada 3). En general, se observó que el aumento de la dilución de las reacciones favorece la formación de los compuestos **290-292**. Sorprendentemente, los rendimientos obtenidos son superiores al observado en la reacción de cicloadición [2+2+2] con DMAD.

En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto **290** en  $\text{CDCl}_3$  (10.8 mM) a 298K se aprecian seis singuletes aromáticos entre 9.67 y 7.54 ppm y las señales de los metilos del *tert*-butilo a 1.76 ppm que integran por dieciocho hidrógenos. En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN la señal a 167.5 ppm confirma la presencia del carbonilo y la señal a 28.5 ppm la presencia de los metilos del *tert*-butilo. El espectro de masas confirma la estructura propuesta, observándose el ión molecular a  $m/z$  1479 (pico base). En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto **291** se aprecian los seis singuletes aromáticos entre 9.96 y 7.89 ppm que integran por dos hidrógenos cada uno, el doble triplete del hidrógeno más desapantallado del fragmento de isopropilmetilciclohexilo a 5.20 ppm que integra por dos hidrógenos, así como el resto de señales previstas a campo alto, confirmando la presencia de dos unidades de isopropilmetilciclohexilo. La señal del carbonilo aparece en el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN a 168.1 ppm y en el espectro de IR a  $1732\text{ cm}^{-1}$ . En el espectro de masas se aprecia el ión molecular a  $m/z$  1643. Los datos espectroscópicos del compuesto **292** confirmaron también la estructura propuesta. En el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN en  $\text{CDCl}_3$  (13.1 mM) a 303K se aprecian seis singuletes en la zona aromática comprendidos entre 9.91 y 7.85 ppm que integran por un total de doce hidrógenos y el multiplete del hidrógeno unido al C-2 del (*S*)-2-octilo a 5.46-5.40 ppm que integra por dos hidrógenos. En el espectro de  $^{13}\text{C}$ -RMN la señal del grupo carbonilo aparece desapantallada respecto al alquino de partida a 168.1 ppm, mientras que en el IR se aprecia una banda a  $1716\text{ cm}^{-1}$ . En el espectro de masas se observa el ión molecular a  $m/z$  1591.

En esta segunda parte del trabajo realizado se han generado eficazmente los trifenilinos **198** y **202a-d** y se ha estudiado su participación en reacciones de cicloadición [2+2+2] catalizadas por Pd(0), lo que nos ha permitido acceder a arenos policíclicos con estructuras interesantes. Las reacciones de cocicloadición [2+2+2] catalizadas por Pd(0) de trifenilinos con bencino y con alquinos deficientes en

electrones también constituyen una herramienta muy útil para la preparación de estructuras aromáticas policíclicas novedosas.

Las propiedades peculiares que manifiestan algunos de estos derivados nos han impulsado a iniciar estudios sobre su comportamiento en disolución y sus propiedades mesomórficas, aspecto que se trata en el siguiente apartado.

### 4.3. COMPORTAMIENTO SUPRAMOLECULAR DE LOS TRIFENILENOS DE CONJUGACIÓN EXTENDIDA

Las propiedades electrónicas y de autoensamblaje de algunos HPAs hacen que el estudio de estos compuestos sea un campo de gran actividad en la química orgánica actual, particularmente en áreas interdisciplinarias como en el desarrollo de nuevos materiales moleculares orgánicos.

En esta tesis doctoral se ha accedido a una serie de trifenilenos de conjugación extendida, de estructura plana y apariencia *discótica*, cuya síntesis se ha descrito en el apartado 4.2. El comportamiento de algunos de estos compuestos en disolución y en estado sólido (p.ej. en la medida del punto de fusión) presenta peculiaridades que se justificarían por el establecimiento de interacciones intermoleculares de tipo  $\pi$  entre anillos aromáticos. Alentados por estos indicios, decidimos iniciar los estudios de las propiedades de agregación para los compuestos **276b**, **290-292** y **282** (Figura 28).

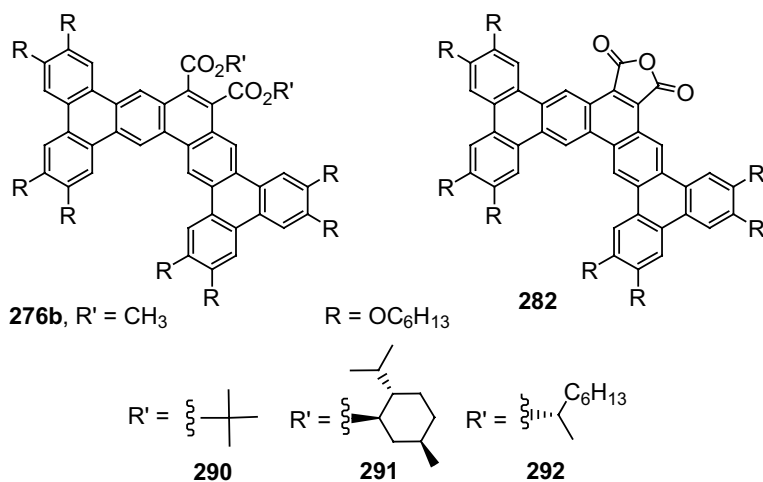


FIGURA 28

#### 4.3.1. Estudio de la agregación supramolecular en disolución

La agregación de moléculas aromáticas con geometría planar en disolución es un fenómeno conocido que ha sido estudiado con diferentes técnicas. La resonancia magnética nuclear es la técnica más empleada para investigar fenómenos de

agregación en compuestos aromáticos,<sup>228</sup> al tratarse de un método accesible y preciso. Además, los valores de los desplazamientos químicos pueden proporcionar información estructural sobre los agregados.<sup>229</sup> La presencia de sustituyentes con carácter dador-aceptor en los sistemas aromáticos y una geometría plana y extendida promueven las interacciones intermoleculares de tipo  $\pi$ , típica en la agregación de este tipo de moléculas.<sup>230</sup>

Durante la caracterización del compuesto **276b** por  $^1\text{H}$ -RMN en  $\text{CDCl}_3$ , se observó la influencia de la concentración y la temperatura sobre los desplazamientos químicos (Figura 29), indicio de la existencia de interacciones aromáticas de tipo  $\pi$  en disolución. También se encontró el mismo efecto en el trímero **190b** (apartado 4.2.2.2, pág. 120), cuyas propiedades mesomórficas han sido estudiadas recientemente.<sup>163</sup>

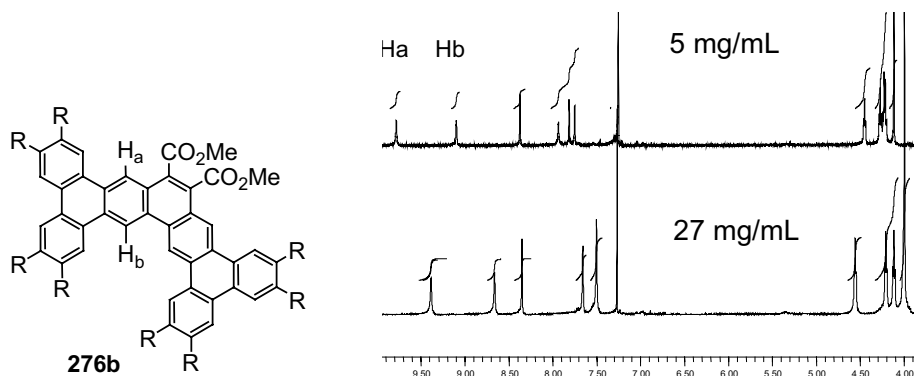


FIGURA 29

La aproximación de dos o más unidades aromáticas provoca el desplazamiento de las frecuencias de resonancia de una molécula, generalmente a campo alto, como resultado de la anisotropía magnética generada por la corriente de anillo de una molécula sobre la otra. El estudio de las variaciones de desplazamiento químico en función de la concentración y la temperatura, proporciona información sobre la formación de especies diméricas o de agregados de orden superior. Generalmente, la

<sup>228</sup> a) Zhang, J.; Moore, J. S. *J. Am. Chem. Soc.*, **1992**, *114*, 9701. b) Tobe, Y.; Utsumi, N.; Kawabata, K.; Nagano, A.; Adachi, K.; Araki, S.; Sonoda, M.; Hirose, K.; Naemura, K. *J. Am. Chem. Soc.*, **2002**, *124*, 5350. c) Zhao, D.; Moore, J. S. *Chem. Commun.*, **2003**, 807.

<sup>229</sup> Martin, R. B. *Chem. Rev.*, **1996**, *96*, 3043.

<sup>230</sup> Hunter, C. A.; Sanders, J. K. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **1990**, *112*, 5525.

<sup>163</sup> Yatabe, T.; Harbison, M. A.; Brand, J. D.; Wagner, M.; Müllen, K.; Samori, P.; Rabe, J. P. *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 1519.



formación de agregados en disolución se ve muy influenciada por la naturaleza del disolvente utilizado.

Se han propuesto diferentes modelos para explicar las asociaciones intermoleculares, procesos de asociación que se describen como una serie de equilibrios mostrados en la figura 30. En el proceso de asociación se podrían producir adiciones sucesivas de los monómeros sobre otros agregados.

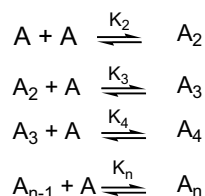


FIGURA 30

El modelo más simple es el modelo monómero-dímero, el cual supone que los fenómenos de dimerización son los predominantes y que la influencia de los agregados superiores es por tanto despreciable. El ajuste de los datos experimentales a la ecuación (I) permitiría determinar la constante de asociación  $K_2$ .<sup>228b</sup>

$$\delta = \delta_m + (\delta_d - \delta_m) \left( 1 + \frac{1 - \sqrt{8K_2C_t + 1}}{4K_2C_t} \right)$$

Ecuación (I)

$\delta$ : desplazamiento químico experimental  
 $\delta_m$ : desplazamiento químico calculado del monómero  
 $\delta_d$ : desplazamiento químico calculado del dímero  
 $K_2$ : constante de dimerización  
 $C_t$ : concentración total

Se analizaron los datos experimentales relativos a los desplazamientos químicos de los hidrógenos más desapantallados ( $H_a$  y  $H_b$ ) del compuesto **276b** (Figura 31).<sup>231</sup> Estos datos, para cada uno de los dos hidrógenos  $H_a$  y  $H_b$ , se ajustaron correctamente a la ecuación propuesta (Figura 31), proporcionando los valores de las constantes de asociación  $K_2$  a distintas temperaturas (Tabla 5). El promedio de los valores de las  $K_2$  obtenidos para  $H_a$  y  $H_b$  permite determinar una constante de dimerización media  $[K_2(AV)]$ .

<sup>228b</sup> Tobe, Y.; Utsumi, N.; Kawabata, K.; Nagano, A.; Adachi, K.; Araki, S.; Sonoda, M.; Hirose, K.; Naemura, K. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 5350.

<sup>231</sup> Experimentos NOESY y Noe indican que el hidrógeno más desapantallado es el  $H_a$  (Figura 29).

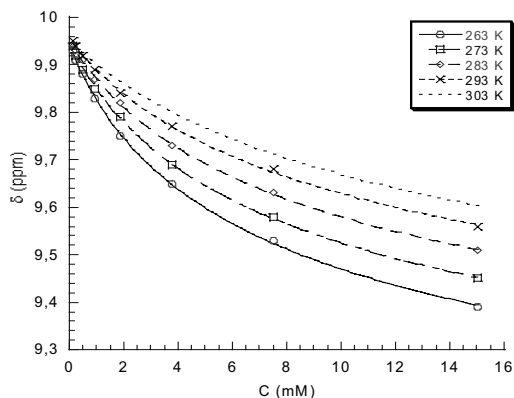


FIGURA 31: Dependencia de los desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$ -RMN de los protones  $\text{H}_a$  de **276b** en  $\text{CDCl}_3$  con la concentración y la temperatura. Valores experimentales ajustados al modelo de dimerización [Ecuación (I)].

T (K)	$K_2 (\text{H}_a)$	$K_2 (\text{H}_b)$	$K_2 (\text{AV})$
303	29.2	33.3	31.2
293	40.5	38.9	39.7
283	48.5	50.5	49.5
273	57.2	67.4	62.3
263	66.5	83.9	75.2

TABLA 5: Valores de la constante  $K_2$  de dimerización ( $\text{M}^{-1}$ ) calculados a diferentes temperaturas para  $\text{H}_a$  y  $\text{H}_b$ , y promedio de los valores obtenidos [ $K_2 (\text{AV})$ ].

Los parámetros termodinámicos de dimerización se elucidaron a partir de la representación de Van't Hoff de las constantes de dimerización media [ $K_2(\text{AV})$ ] obtenidas a diferentes temperaturas. Los parámetros termodinámicos obtenidos para este modelo de dimerización fueron  $\Delta\text{H} = -14.6 \text{ kJ/mol}$ ,  $\Delta\text{S} = -19.4 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  y  $\Delta\text{G} (298 \text{ K}) = -8.8 \text{ kJ/mol}$ .

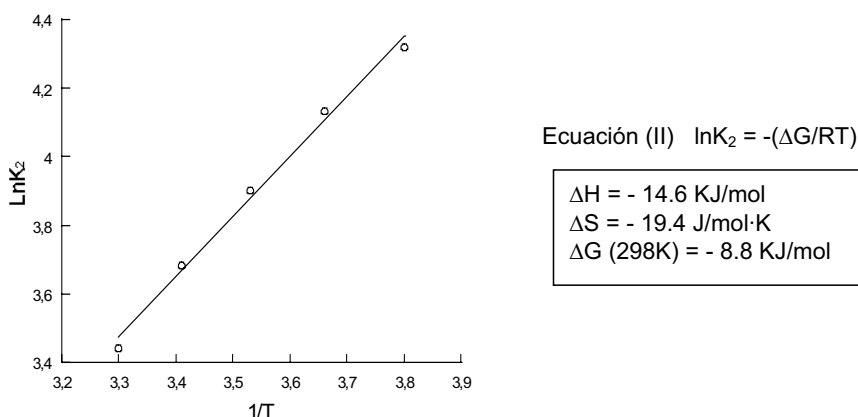


FIGURA 32: Representación de Van't Hoff (Ecuación II) para la agregación de **276b** en  $\text{CDCl}_3$  siguiendo el modelo de dimerización.

Los datos experimentales también se ajustaron correctamente a un modelo basado en la formación de agregados superiores, en el que se supone  $K_2 = K_3 = \dots K_E$  y que se representa en la ecuación (III).

$$\delta = \delta_m + (\delta_a - \delta_m) \left( 1 + \frac{1 - \sqrt{4K_E C_t + 1}}{2K_E C_t} \right)$$

Ecuación (III)

$\delta$ : desplazamiento químico experimental  
 $\delta_m$ : desplazamiento químico calculado del monómero  
 $\delta_a$ : desplazamiento químico calculado del agregado superior  
 $K_E$ : constante de asociación  
 $C_t$ : concentración total

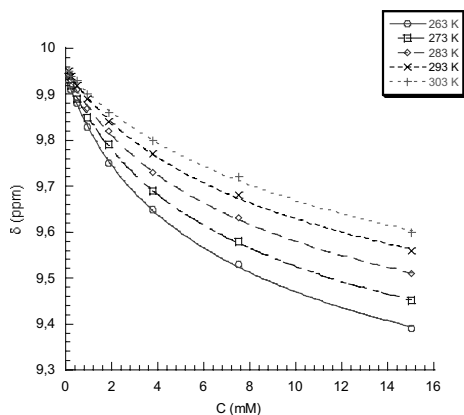


FIGURA 33: Dependencia de los desplazamientos químicos de  $^1\text{H}$ -RMN de los protones  $\text{H}_a$  de **276b** en  $\text{CDCl}_3$  con la concentración y temperatura. Valores experimentales ajustados al modelo de formación de agregados superiores [ecuación (III)].

T (K)	$K_E (H_a)$	$K_E (H_b)$	$K_E (AV)$
303	58.4	66.5	62.4
293	81.1	77.9	79.5
283	97.0	101	99.0
273	114	135	125
263	133	168	150

TABLA 6: Valores de la constante  $K_E$  de formación de agregados superiores calculados a diferentes temperaturas para  $H_a$  y  $H_b$  y valores promedio de  $K_E$  para cada temperatura [ $K_E (AV)$ ].

La representación de Van't Hoff de las constantes de asociación media [ $K_E (AV)$ ] a diferentes temperaturas, nos permitió deducir los parámetros termodinámicos para el modelo de formación de agregados superiores, obteniéndose como parámetros termodinámicos  $\Delta H = -14.4 \text{ KJ/mol}$ ,  $\Delta S = -13.0 \text{ J/mol}\cdot\text{K}$  y  $\Delta G(298 \text{ K}) = -10.5 \text{ KJ/mol}$ .

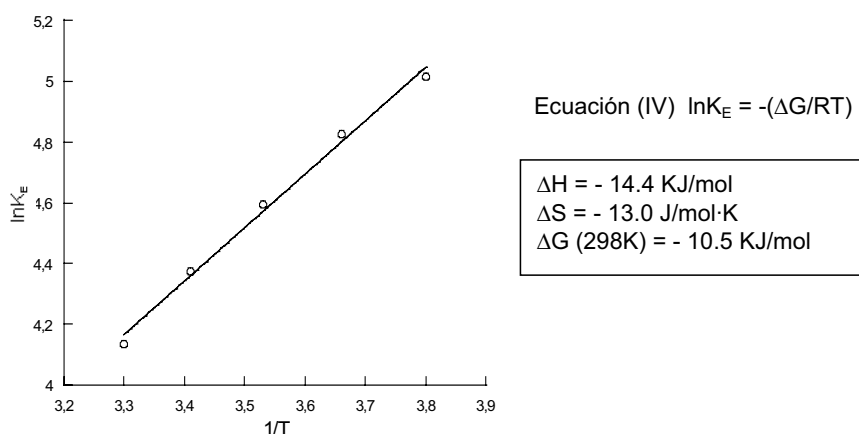


FIGURA 34: Representación de Van't Hoff (Ecuación IV) para la agregación de **276b** en  $\text{CDCl}_3$  siguiendo el modelo de agregados superiores.

El ajuste a los dos modelos descritos proporciona valores termodinámicos similares. Como cabría esperar, las mayores diferencias entre los dos modelos se encuentran en los valores entrópicos. Para distinguir el tipo de asociación predominante (dimerización o formación de agregados superiores) sería necesario realizar un estudio de Osmetría de Presión de Vapor (VPO), técnica que permite

determinar el grado medio de agregación. Sin embargo, el empleo de esta técnica con el compuesto **276b** no aportó resultados concluyentes en este sentido.<sup>232</sup>

Aunque sólo se han determinado las constantes de asociación y los parámetros termodinámicos para el tetrabenzopentafeno **276b**, también se ha observado una dependencia similar del desplazamiento químico en el  $^1\text{H}$ -RMN con la concentración y la temperatura en el caso de los derivados **276c** ( $\text{R} = \text{OCH}_3$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ ), **276d** ( $\text{R} = \text{OC}_{12}\text{H}_{25}$ ,  $\text{R}' = \text{CH}_3$ ), **282**, **290**, **292** (Figura 30) y **281b** (Esquema 121). Curiosamente, el compuesto **291**, que contiene grupos voluminosos en los grupos éster, no manifiesta este fenómeno.

El estudio de  $^1\text{H}$ -RMN del anhídrido dicarboxílico **282** a distintas concentraciones y temperaturas muestra no sólo el desplazamiento de las señales, sino también un ensanchamiento notable e incluso la desaparición de señales a determinadas concentraciones y temperaturas. Concretamente se observó que por debajo de 283K en  $\text{CDCl}_3$  (19.2 mM) desaparecen totalmente las señales de  $^1\text{H}$ -RMN del compuesto **282** (Figura 35). Esto sugiere una agregación superior a la encontrada en el caso del compuesto **276b**.

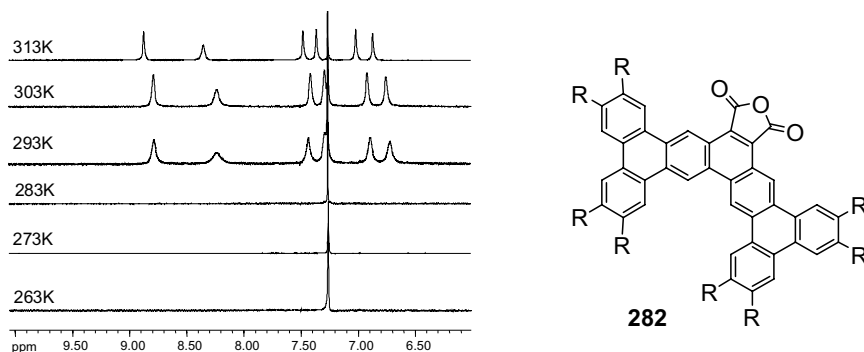


FIGURA 35: Experimentos de  $^1\text{H}$ -RMN en  $\text{CDCl}_3$  (19.2 mM) del anhídrido dicarboxílico **282** a diferentes temperaturas.

Sorprendentemente, la desaparición de las señales en el espectro de  $^1\text{H}$ -RMN en  $\text{CDCl}_3$  se vio asociada con la formación de un gel de color rojo intenso. Este gel muestra una transición sol-gel reversible dependiente de la temperatura.

<sup>232</sup> Medidas de osmometría realizadas en el departamento de Química Inorgánica de la Facultad de Farmacia (Universidad de Santiago de Compostela), con la colaboración de la profesora Soledad García.



FIGURA 36: Gel formado al disolver 2 mg del compuesto **282** en 1 mL de  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ .

En los últimos años, el estudio de agentes gelantes ha experimentado un gran desarrollo. Aunque los geles formados por disoluciones de polímeros en disolventes orgánicos tienen diversas aplicaciones industriales,<sup>233</sup> el desarrollo de agentes gelantes de peso molecular inferior es mucho más reciente.<sup>234</sup> En este campo, los compuestos más estudiados hasta la fecha han sido moléculas con grupos susceptibles de formar enlaces de hidrógeno (por ejemplo, grupos amida, urea, semicarbazida y azúcares) siendo escasos los ejemplos de compuestos policíclicos aromáticos capaces de autoasociarse mediante interacciones de tipo  $\pi$  para formar geles.<sup>235</sup> Por lo general, las moléculas de bajo peso molecular tienden a agregarse en superestructuras fibrosas unidimensionales por el establecimiento de interacciones intermoleculares. Las fibras formadas actúan dispersándose en el disolvente y formando una red tridimensional entrecruzada en la que éste queda retenido. El gel se forma cuando el disolvente retenido es incapaz de romper las interacciones intermoleculares del gelante. La formación del gel se observa por encima de una concentración mínima de gelante y por debajo de una temperatura determinada, de modo que el equilibrio sol-gel es reversible.

<sup>233</sup> a) *Polymer Gels: Fundamentals and Biomedical Applications*; Derossi, D.; Kajiwarra, K.; Osada, Y.; Yamauchi, A. (Eds.); Plenum Press, New York, 1991. b) *Thermoreversible Gelation of Polymers and Biopolymers*, Academic Press, London, 1992. c) Corriu, R. J. P.; Leclercq, D. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **1996**, 35, 1420. d) Reetz, M. T. *Adv. Mater.*, **1997**, 9, 943.

<sup>234</sup> a) Terech, P.; Weiss, R. G. *Chem. Rev.*, **1997**, 97, 3133. b) van Esch, J. H.; Feringa, B. L. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2000**, 39, 2263. c) van Bommel, K. J. C.; Friggeri, A.; Shinkai, S. *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, **2003**, 42, 980. d) Kawano, S.; Fujita, N.; Shinkai, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2004**, 126, 8592. e) Ryu, S. Y.; Kim, S.; Seo, J.; Kim, Y.-W.; Kwon, O.-H.; Jang, D.-J.; Park, S. Y. *Chem. Commun.*, **2004**, 70.

f) Hirst, A. R.; Smith, D. K. *Chem. Eur. J.*, **2005**, 11, 5496.

<sup>235</sup> Sugiyasu, K.; Fujita, N.; Takeuchi, M.; Yamada, S.; Shinkai, S. *Org. Biomol. Chem.*, **2003**, 1, 895. b) Shirakawa, M.; Fujita, N.; Shinkai, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 4164. c) Kishida, T.; Fujita, N.; Sada, K.; Shinkai, S. *J. Am. Chem. Soc.*, **2005**, 127, 7298.

Con el objetivo de determinar la capacidad gelante del compuesto **282** se realizaron una serie de experimentos usando disolventes de distinta naturaleza (Tabla 7). Se prepararon en viales disoluciones con distintas concentraciones en los disolventes indicados en la tabla, enfriando a continuación las muestras a 5°C entre 5-10 minutos hasta observar la formación del gel. Se consideró que el gel era estable cuando una vez formado se mantuvo gelificado a temperatura ambiente en el vial invertido (Figura 36). A temperatura ambiente, el compuesto **282** es soluble en  $\text{CHCl}_3$  y tolueno, mientras que para el resto de disolventes es necesario el calentamiento inicial de la suspensión. El anhídrido **282** no es soluble en disolventes polares como *i*-PrOH, MeOH,  $\text{CH}_3\text{CN}$  y DMSO. El uso de AcOEt provocó la precipitación del compuesto sin observarse la formación del gel. El análisis de los experimentos de gelación nos permitió concluir que el anhídrido dicarboxílico **282** es un buen gelante de disolventes clorados ( $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), hidrocarburos alifáticos y aromáticos (ciclohexano, tolueno) y éteres (THF,  $\text{Et}_2\text{O}$ ).

Disolvente	Porcentaje en masa (%)	Molaridad (mM)
$\text{CHCl}_3$	0.56	6.2
$\text{CH}_2\text{Cl}_2$	0.44	4.3
THF	0.49	3.2
$\text{Et}_2\text{O}$	0.54	2.8
ciclohexano	1.1	6.4
tolueno	0.98	6.3

TABLA 7: Estudio de gelación del anhídrido dicarboxílico **282** en varios disolventes. La concentración mínima necesaria para que se forme un gel estable a 20°C aparece expresada en porcentaje en masa y en molaridad.

La imágenes obtenidas por Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) mediante la técnica *Freeze Fracture Electron Microscopy* (FFEM) del gel en ciclohexano (9 g/L) proporcionaron información sobre la naturaleza de los agregados y la morfología del gel (Figura 37). Esta imagen muestra la presencia de fibras asociadas en una red tridimensional. La formación de agregados en forma de fibra alargada indica

que el autoensamblaje del compuesto **282** está dirigido por interacciones fuertemente direccionales.

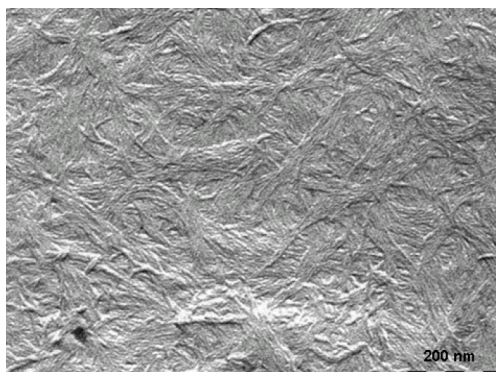


FIGURA 37

#### 4.3.2. Estudio de la agregación en estado cristalino

Tras haber comprobado la existencia de interacciones intermoleculares de tipo  $\pi$  del compuesto **276b** en disolución, se planteó el estudio de su apilamiento en estado cristalino mediante la difracción de rayos X de monocristal. La obtención de cristales adecuados del compuesto **276b** se consiguió a partir de una disolución en THF/MeOH (2:1). Los cristales se obtuvieron en forma de agujas alargadas, como se aprecia en la figura 38.

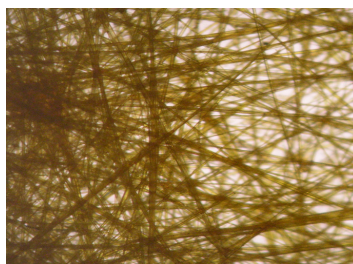
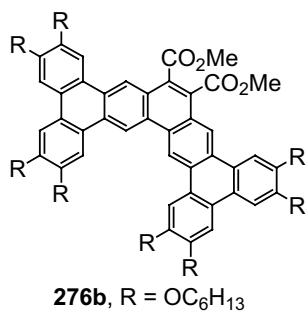


FIGURA 38

Los estudios de difracción de rayos X de monocristal de estas agujas, realizados a 100K, mostraron un apilamiento columnar ordenado de los núcleos aromáticos. Este



apilamiento está dominado por la formación de dímeros (en verde, Figura 39) que se asocian entre sí a través de moléculas que actúan de puente (en azul).

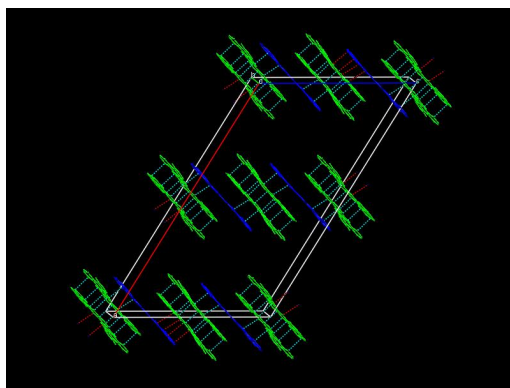


FIGURA 39

La visión ortogonal a los núcleos aromáticos permite distinguir dos tipos de interacciones intermoleculares, como se aprecia en las figuras 40 y 41. En el caso de los dímeros se aprecia una interacción  $\pi$  típica de láminas de grafito (Figura 40). En estos dímeros, los grupos ésteres de una molécula se disponen en sentido opuesto a los grupos ésteres de la otra molécula del dímero. Sin embargo en la interacción  $\pi$  entre la molécula puente (en azul) y los dímeros (en verde) dominan interacciones de tipo dador-aceptor (Figura 41). Los anillos ricos en electrones (con grupos hexiloxi) de una molécula interaccionan con los anillos pobres en electrones (con grupos ésteres) de la otra molécula. Las distancias intermoleculares entre los planos aromáticos indican una distancia media de 3.4 Å entre las moléculas que forman los dímeros (Figura 40) y de 3.8 Å entre los dímeros y las moléculas que actúan de puente entre ellos (Figura 41).

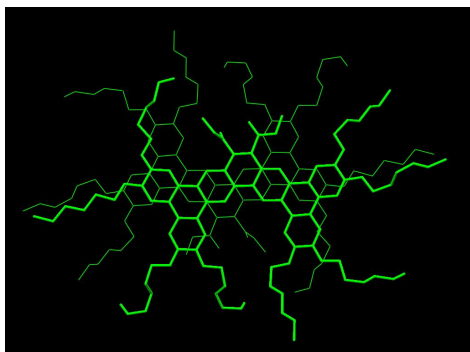


FIGURA 40

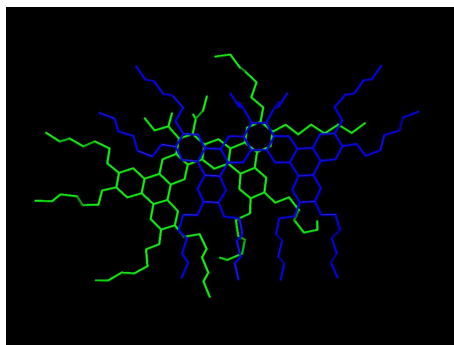


FIGURA 41

El tipo de interacción en el estado sólido-cristalino, así como el comportamiento en disolución, y el amplio intervalo de temperaturas encontrado en el intento de medición del punto de fusión, son indicativos del posible comportamiento de cristal líquido de estos derivados, aspecto que se estudia en el siguiente apartado.

#### 4.3.3. Estudio de las propiedades mesomórficas

La mayoría de los sólidos al fundirse dan lugar a líquidos isotrópos. Sin embargo, en algunos casos, se forman una o más fases intermedias, denominadas *mesofases*, donde el material tiene una estructura ordenada y al mismo tiempo cierto grado de movilidad. Los compuestos que muestran esta característica se denominan *cristales líquidos* (o *mesógenos*).<sup>236,154</sup> La medida del punto de fusión es una herramienta útil para identificar el posible comportamiento como cristal líquido de un compuesto determinado. Un punto de fusión que transcurre en un intervalo amplio de temperaturas es un factor indicativo de la formación de estas mesofases intermedias. Tanto el tetrabenzopentafeno **276b** como la mayoría de sus derivados mostraron intervalos de punto de fusión amplios, por lo que nos propusimos estudiar sus propiedades mesomórficas.

El estudio de estas propiedades mesomórficas se realizó en el grupo de *Cristales Líquidos* de la Universidad de Zaragoza, dirigido por el profesor José Luis Serrano. Los compuestos mostrados en la figura 42 presentaron comportamiento mesomórfico, el cual se estudió mediante las técnicas de Microscopía Óptica con luz Polarizada (POM), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC), difracción de rayos X de la mesofase y Análisis Termogravimétrico (TGA).

---

<sup>236</sup> Collings, P. J.; Hird, M. *Introduction to Liquid Crystals, Chemistry and Physics*; Taylor and Francis, Bristol, 1997.

<sup>154</sup> Laschat, S.; Baro, A.; Steinke, N.; Giesselmann, F.; Hägele, C.; Scalia, G.; Judele, R.; Kapatsina, E.; Sauer, S.; Schreivogel, A.; Tosoni, M. *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2007**, 46, 4832.

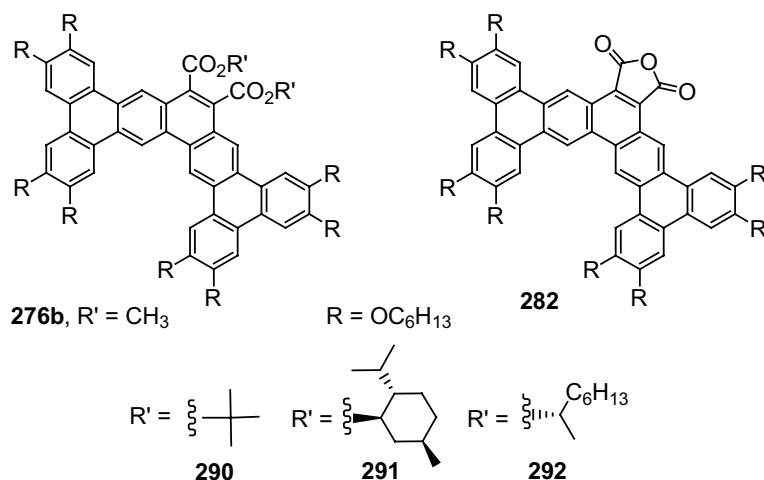


FIGURA 42

#### 4.3.3.1. Análisis del comportamiento mesomórfico mediante Microscopía Óptica con luz Polarizada (POM)

La microscopía óptica es la principal técnica para identificar el tipo de mesofase que presenta un compuesto con comportamiento de cristal líquido. Las distintas mesofases existentes, debido a la diferente distribución molecular que poseen, se pueden asignar en base a las texturas características que aparecen cuando se observa la muestra con el microscopio óptico entre polarizadores cruzados, calentando y enfriando las muestras para forzar los cambios de fase.<sup>237</sup> Los sistemas ordenados, a excepción de los que cristalizan en sistemas regulares, presentan el fenómeno de la *birrefringencia*, gracias al cual se observan las texturas.

Para analizar la estabilidad térmica de los compuestos **276b**, **282**, **290**, **291** y **292** se estudió su comportamiento térmico mediante Análisis Termogravimétrico (TGA). En los compuestos **276b**, **291** y **292** se encontró que, por encima de los 350°C, se produce la transformación en el anhídrido dicarboxílico **282**, a excepción del diéster *tert*-butílico **290** que se transforma en **282** a 200°C, aproximadamente. Para el compuesto **276b** se confirmó este hecho mediante FT-IR tras el calentamiento de una muestra a 300°C durante 24 horas.

<sup>237</sup> a) Goodby, J. W.; Gray, G. W. *Handbook of Liquid Crystals*, VCH, Weinheim, 1999. b) Dierking, I. *Textures of Liquid Crystals*, Wiley-VCH, Weinheim, 2003.

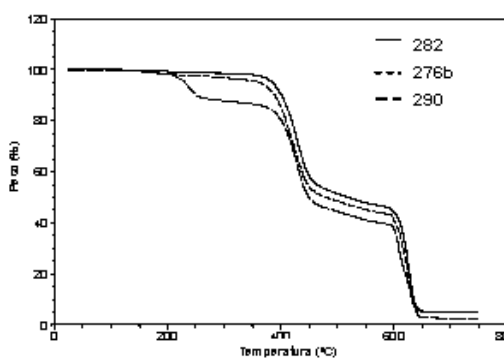
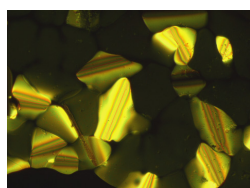


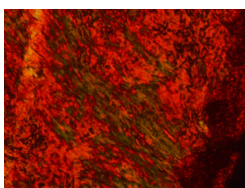
FIGURA 43: Análisis por TGA de los compuestos **276b**, **282** y **290**.

Las texturas ópticas se analizaron en un microscopio Nikon con luz polarizada equipado con una platina calefactora Linkam THMS 600 y una cámara digital Olympus. Las medidas realizadas proporcionaron información acerca de los intervalos, tipos y estabilidad de las mesofases.

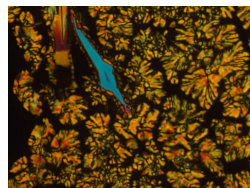
En la figura 44 se aprecian las diferentes texturas que mostraron las mesofases de estos compuestos. Las texturas observadas para el diéster metílico **276b** correspondieron a una mesofase columnar hexagonal (Figura 44a), mostrando texturas con forma de granos de café y un brillo de tipo *cilindro de acero*, típicas de estas mesofases.



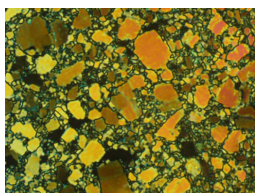
(a) **276b**, 210°C  
1<sup>er</sup> enfriamiento



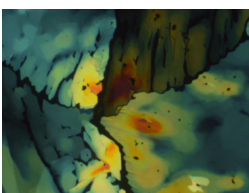
(b) **282**, 108°C  
1<sup>er</sup> calentamiento



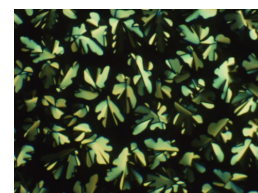
(c) **290**, 155°C  
4<sup>o</sup> enfriamiento



(e) **291**, 111°C  
1<sup>er</sup> calentamiento



(f) **291**, 97°C  
1<sup>er</sup> enfriamiento



(g) **292**, 124°C  
2<sup>o</sup> enfriamiento

FIGURA 44: Selección de microfotografías tomadas en el microscopio óptico de luz polarizada (POM) de las texturas en la mesofase de los tetrabenzopentafenos estudiados, en diferentes ciclos de calentamiento y enfriamiento.

El anhídrido dicarboxílico **282** (Figura 44b) también mostró una textura típica de mesofases columnares, pero con un color rojo intenso.<sup>238</sup> Por encima de 400°C se produjo la descomposición de la muestra antes de alcanzar el líquido isótropo. Al igual que en el caso del compuesto **276b**, presentó un amplio rango de mesomorfismo, así como una buena estabilidad térmica.

El diéster *tert*-butílico **290** mostró texturas de mesofases columnares (Figura 44c). Sin embargo, este compuesto resultó difícil de analizar ya que el calentamiento de la muestra, especialmente en el líquido isótropo, condujo a su transformación en el anhídrido dicarboxílico **282**.

El compuesto quiral **291** (Figuras 44e y 44f) mostró nuevas texturas relacionadas con mesofases columnares. Cabe destacar que en este compuesto, que contiene en la funcionalidad éster un derivado de mentol, tras el paso a líquido isótropo apareció la textura de la figura 44f, distinta a los mosaicos iniciales (Figura 44e), y que podría asociarse con una mesofase columnar plástica.

El compuesto quiral **292** (Figura 44g) también mostró una textura de mesofase columnar.

#### **4.3.3.2. Estudio del comportamiento termotrópico mediante Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)**

Las medidas realizadas por Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) nos permitieron conocer las temperaturas y entalpías de transición asociadas a cada tipo de fase (cristal-cristal, cristal-mesofase, mesofase-mesofase y mesofase-líquido isótropo), así como la estabilidad de las muestras. En general, todos los compuestos estudiados presentaron picos reproducibles en los sucesivos ciclos de calentamiento y enfriamiento, excepto en el caso del diéster *tert*-butílico **290**, que presentó un diagrama de DSC complejo como resultado de su transformación en el anhídrido **282** (Figura 45).

---

<sup>238</sup> Omenat, A.; Barberá, J.; Serrano, J. L.; Houbrechts, S.; Persoons, A. *Adv. Mater.*, **1999**, *11*, 1292.

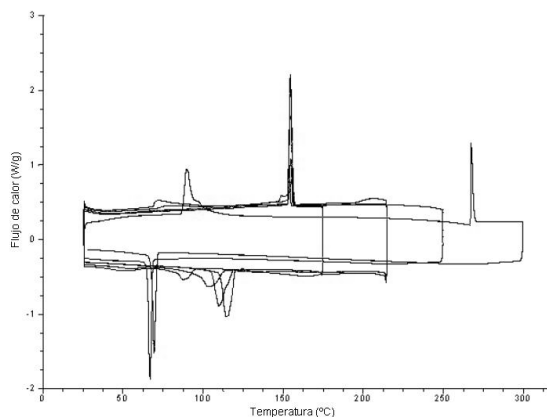


FIGURA 45: Diagrama de DSC del compuesto **290** en el que se representa la variación del flujo de calor con la temperatura.

En los compuestos **276b** y **282** se observó una transición cristal-cristal inicial que no se volvió a repetir en los sucesivos barridos. El compuesto **276b** mostró un amplio rango de mesomorfismo en un intervalo de 150°C, desde 93.4°C hasta 252.8°C. El anhídrido **282** también mostró un amplio rango de mesomorfismo, entre 98.9°C y 350°C, temperatura a partir de la cual comienza su descomposición, sin que se observe el paso a líquido isotrópico.

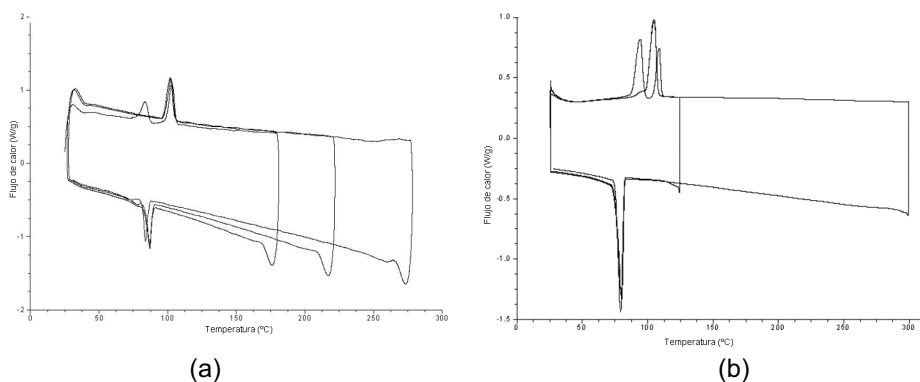


FIGURA 46: Diagramas de DSC para los compuestos **276b** (a) y **282** (b).

El diagrama DSC del compuesto **291** mostró un pico inicial de una transición cristal-mesofase a 28°C con una entalpía de transición de 7.2 KJ/mol, un valor de entalpía pequeño para este tipo de proceso. Esto sugiere que no hay una diferencia estructural grande entre el estado cristalino y la mesofase adoptada. Por otro lado, la transición mesofase-líquido isotrópico transcurre muy lentamente, a un valor del *onset* (comienzo

de la curva) de 140.8°C y con una entalpía de 25.9 KJ/mol, considerablemente alta para este tipo de transición. De este comportamiento se deduce que **291** presenta una mesofase muy ordenada, un comportamiento típico de mesofases columnares plásticas,<sup>239</sup> posibilidad que ya se consideró durante el estudio de las texturas observadas por POM.

Por el contrario el compuesto quiral **292** mostró una transición al líquido isotrópico poco energética, con una entalpía de 2.6 KJ/mol.

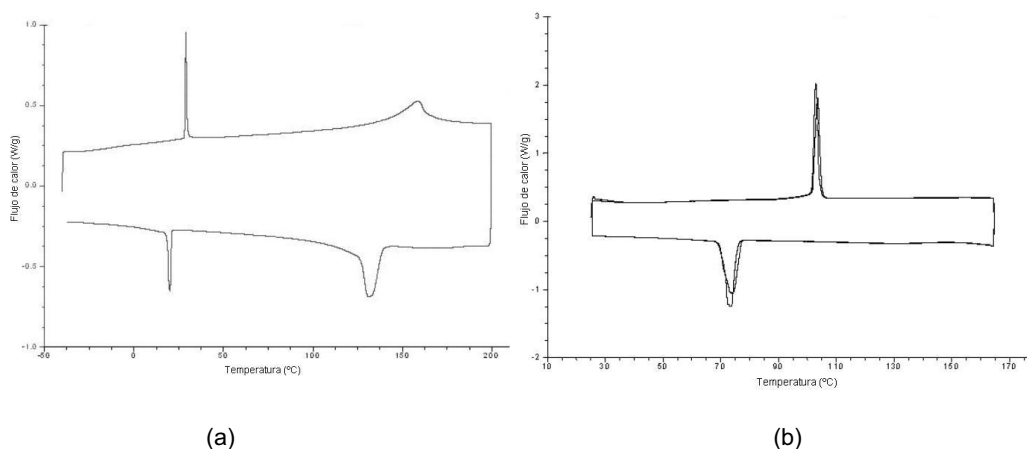


FIGURA 47: Diagramas de DSC para los compuestos **291** (a) y **292** (b).

#### 4.3.3.3. Medidas de difracción de rayos X de las mesofases

La técnica de difracción de rayos X (DRX) permite confirmar el tipo de mesofase observado en Microscopía óptica con luz Polarizada (POM) y estudiar las organizaciones supramoleculares basándose en distancias intermoleculares.<sup>240</sup>

Los difractogramas de rayos X se obtuvieron con una cámara Pinhole (Anton-Paar). Las reflexiones de la muestra en la mesofase se recogieron sobre una película fotográfica, en la que quedó plasmado el difractograma. La medida de las distancias

<sup>239</sup> Goodby, J. W.; Gray, G. W. *Handbook of Liquid Crystals*, Vol.1.; Demus, D.; Goodby, J. W.; Gray, G. W.; Spiess, H. W.; Vill, V. (Eds.); Wiley-VCH, Weinheim, 1998, pág. 17.

<sup>240</sup> Para la aplicación de técnicas de difracción de rayos X a cristales líquidos, ver: a) Falgueirettes, J.; Delord, P. *Liquid Crystals and Plastic Crystals*, vol. 2; Windsor, P. A.; Gray, G. W. (Eds.); John Wiley & Sons, Chichester, 1974, págs. 62-79. b) Kelker, H.; Hatz, R. *Handbook of Liquid Crystals*; Verlag Chemie, Weinheim, 1980, págs. 221-242.

entre anillos a ángulos bajos y altos proporcionó información sobre la organización supramolecular adoptada.

Los difractogramas de los compuestos **276b** (Figura 48a) y **282** (Figura 48b) en la zona de ángulos bajos mostraron reflexiones máximas con una relación  $1:\sqrt{3}:\sqrt{7}$ , las cuales se asignan a una red hexagonal bidimensional (Figura 49a). Las aureolas difusas debidas a las cadenas alifáticas son visibles en la zona de ángulos altos en ambos difractogramas (Figuras 48a y 48b). La presencia de otra aureola difusa indica la distancia de apilamiento entre los núcleos a lo largo del eje de apilamiento (distancia *c*, Figura 49b). La medida de las distancias confirmó la formación de mesofases columnares ordenadas ( $Col_{ho}$ ) para los compuestos **276b** y **282**.

Los difractogramas obtenidos para los compuestos **290** (Figura 48c) y **292** (Figura 48d) se corresponden con una fase columnar rectangular ( $Col_r$ , Figura 49c). Esta mesofase se identifica gracias a la presencia de una serie de máximos a ángulo bajo. A ángulos altos se distinguen dos aureolas difusas análogas a las encontradas para las mesofases columnares hexagonales de los compuestos **276b** y **282**, que corresponden a una distancia promedio de 4.4 Å, característica del orden fluido de las cadenas alifáticas, y a la distancia media de apilamiento de los núcleos mesógenos de 3.8 Å.

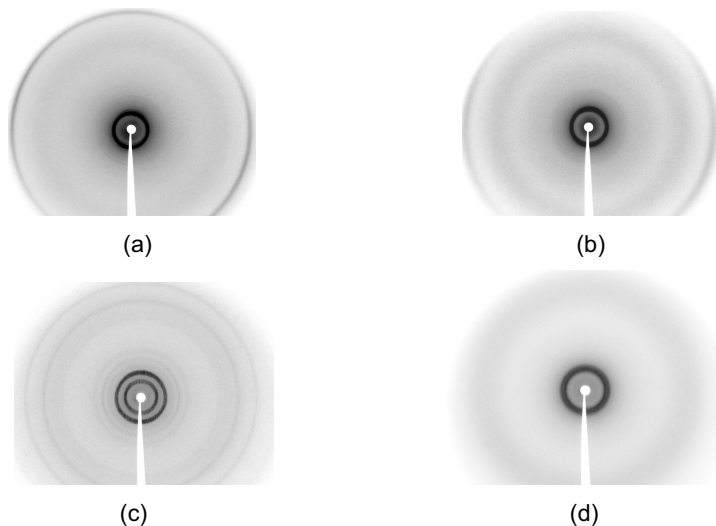


FIGURA 48: (a) Difractograma de rayos X de la mesofase  $Col_{ho}$  de **276b** obtenida a 115°C. (b) Difractograma de la mesofase  $Col_{ho}$  de **282** obtenida a 120°C. (c) Difractograma de la mesofase  $Col_r$  de **290** obtenida a 160°C. (d) Difractograma de la mesofase  $Col_r$  de **292** obtenida a 110°C.



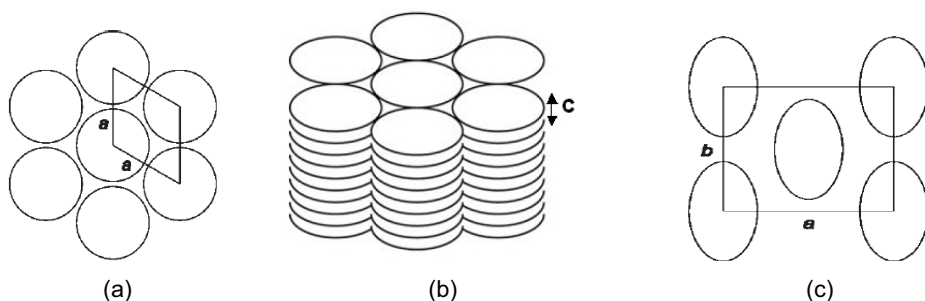


FIGURA 49: (a) Vista superior del apilamiento columnar hexagonal. (b) Vista lateral de la mesofase columnar hexagonal ordenada ( $\text{Col}_{ho}$ ). (c) Vista superior de un apilamiento columnar rectangular ( $\text{Col}_r$ ).

Para el compuesto **291** se obtuvo un difractograma de características cristalinas a una temperatura de  $35^\circ\text{C}$ , resultado que no concuerda con los obtenidos por POM y DSC, los cuales demuestran la existencia de una mesofase columnar.

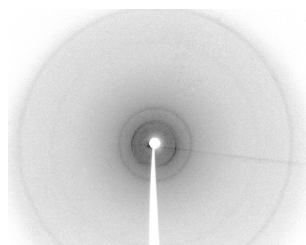


FIGURA 50: Difractograma de rayos X de la mesofase de **291** obtenida a  $35^\circ\text{C}$ .

La organización supramolecular en las mesofases columnares hexagonales se determinó estimando el número de moléculas en una sección perpendicular al eje de apilamiento de la columna. Si consideramos la constante de red hexagonal  $a$ , la distancia de apilamiento  $c$  y el peso molecular  $M$  podemos concluir que en los compuestos **276b** y **282** la mesofase consiste en el apilamiento de una única molécula por columna ( $Z = 1$ ) para alcanzar una densidad de  $1 \text{ g/cm}^3$  para dicha mesofase. Para el compuesto **290** se encontró una densidad de  $0.98 \text{ g/cm}^3$ , de manera que en la celda unidad se encuentran dos moléculas ( $Z = 2$ ; Figura 49c) como ocurre en las mesofases  $\text{Col}_r$ .

Compuesto	Mesofase	T / °C	d - distancia/ Å	Índices de Miller / hk	Constante de red / Å
<b>276b</b>	Col <sub>ho</sub>	115	23.2	10	a = 26.8
			3.6		c = 3.6
<b>290</b>	Col <sub>r</sub>	160	26.3	11	a = 42.9
			16.6	02	b = 33.2
			3.8		c = 3.8
<b>282</b>	Col <sub>ho</sub>	120	22.6	10	a = 26.1
			3.5		c = 3.5

TABLA 8: Datos de difracción de rayos X de los compuestos **276b**, **290** y **282**.

El conjunto de las técnicas empleadas para el estudio del comportamiento mesomórfico de los compuestos **276b**, **282**, **290**, **291** y **292** ha permitido determinar el tipo de mesofase, las temperaturas de transición y las entalpías asociadas a los cambios de fase (Tabla 9).

COMPUESTO	Fase <sup>a</sup> T <sup>b</sup> /°C [ΔH (kJ/mol)]
<b>276b</b>	Cr 93.4 (21.1) Col <sub>ho</sub> 252.8 (4.2) I
<b>282</b>	Cr 98.9 (30.8) Col <sub>ho</sub> > 350 dec.
<b>290</b>	Cr 153.4 (27.8) Col <sub>r</sub> 187 (3.7) I
<b>291</b>	Cr 28.4 (7.2) Col <sub>p</sub> 140.8 (25.9) I
<b>292</b>	Cr 101.7 (30.6) Col <sub>r</sub> 127.9 (2.6) I

TABLA 9: Asignación de mesofases, temperaturas y entalpías de transición. (a) Cr = cristal, I = líquido isotrópico, Col<sub>ho</sub> = columnar hexagonal ordenada, Col<sub>r</sub> = columnar rectangular, Col<sub>p</sub> = columnar plástica. (b) DSC picos del *onset*.

#### 4.3.3.4. Estudio de las propiedades luminiscentes

El estudio de las propiedades de absorción y de emisión es relevante para conocer el comportamiento de los cromóforos y estimar su aplicabilidad como materiales moleculares en dispositivos fotoeléctricos.<sup>241</sup> En general, todos los ésteres derivados estructuralmente de **276b** presentan un espectro de absorción UV/Vis de aspecto similar. Estos cromóforos, aislados como sólidos amarillos, presentan en cloroformo un máximo a 300 nm y a 360 nm, un hombro sobre 380 nm y una banda característica en forma de hombro sobre 415 nm en la zona del visible. El uso de otros disolventes ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  o THF) sólo influye en la absorbancia de la muestra. En cuanto al espectro de absorción del anhídrido dicarboxílico **282**, aislado como un sólido rojo, muestra un desplazamiento batocrómico importante. En la zona del UV próximo aparece una banda de absorción ancha a 384 nm y una banda de absorción en la zona del visible a 496 nm.

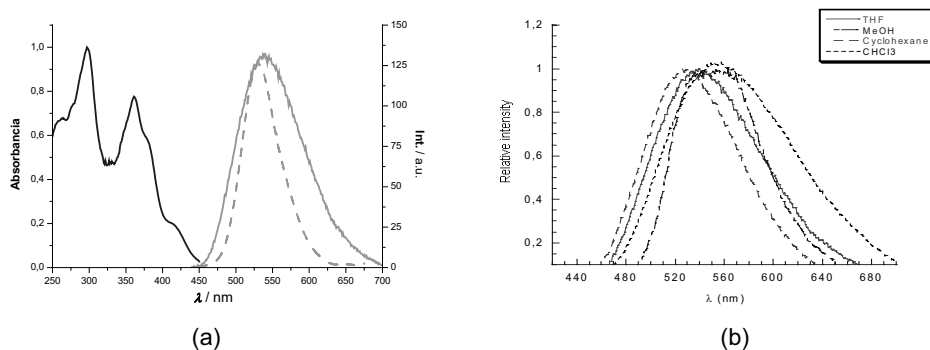


FIGURA 51: (a) Representación de los espectros de UV/Vis, de emisión en disolución (línea continua) y emisión en la mesofase (línea discontinua) de **276b** normalizados en THF. (b) Efecto del disolvente sobre el desplazamiento de la longitud de onda del máximo de emisión (espectros normalizados).

Se evaluaron las propiedades de emisión en el estado estacionario de los compuestos **276b**, **282**, **290**, **291** y **292**.<sup>242</sup> Se comprobó que todos ellos actúan como fluorocromos, emitiendo fluorescencia en disolución ( $\text{CHCl}_3$ ; concentración del orden

<sup>241</sup> a) Lakowicz, J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*; Lakowicz, J. R. (Ed.), Kluwer Academic/Plenum, New York, 1999.

<sup>242</sup> Las medidas de emisión de fluorescencia en disolución han sido realizadas en el departamento de Química Física de la Facultad de Química de la Universidad de Santiago de Compostela, con la colaboración del profesor Manuel Mosquera. La fluorescencia de la mesofase se ha medido en el grupo de *Cristales Líquidos* de la Facultad de Ciencias de la Universidad de Zaragoza, con la colaboración del grupo del profesor Jose Luis Serrano.

$10^{-7}\text{M}$ ;  $\lambda_{\text{exc}} = 360\text{ nm}$ ), a excepción del anhídrido **282**. En todos los experimentos se observó una única banda ancha que descarta la existencia de agregados que produzcan amortiguamiento de la fluorescencia (*quenching*) o la formación de un excímero.

El compuesto **276b** en  $\text{CHCl}_3$  emite fluorescencia a una longitud de onda  $\lambda_{\text{em}} = 554\text{ nm}$ . Se observó que existe una dependencia de la intensidad relativa de fluorescencia y del valor de  $\lambda_{\text{em}}$  con el disolvente (Figura 51b). Mientras que para  $\text{CHCl}_3$  y  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  los valores fueron similares, para EtOH el valor de la intensidad relativa disminuyó notablemente. Cuando se usó THF como disolvente, se observó un aumento de intensidad de fluorescencia así como un desplazamiento de la longitud de onda máxima de emisión a  $\lambda_{\text{em}} = 540\text{ nm}$ . A esta concentración se descartó la presencia de dímeros u otros agregados superiores por experimentos de dilución, en los que  $\lambda_{\text{em}}$  permanece invariable. El desplazamiento de Stokes (diferencia entre  $\lambda_{\text{max}}$  de absorción y  $\lambda_{\text{em}}$ ) observado, que depende de la estructura molecular, es considerable (139 nm en  $\text{CHCl}_3$ ). Además, los espectros de absorción y de emisión no se superponen, lo que evita procesos de reabsorción (Figura 51). El desplazamiento de Stokes y el hecho de que  $\lambda_{\text{em}}$  varíe con la polaridad del disolvente podrían indicar bien que la especie emisora cambie estructuralmente respecto a la especie en estado fundamental, o que existen fenómenos de transferencia de carga intramolecular.

Las propiedades ópticas en la mesofase de **276b** también se han estudiado midiendo la emisión de una película delgada, formada al introducir el compuesto a la temperatura de la mesofase ( $120^\circ\text{C}$ ) entre dos láminas de sílica. Es importante resaltar que el compuesto **276b** en el estado mesomorfo también emite fluorescencia. Respecto a la emisión en  $\text{CHCl}_3$  se produce un desplazamiento hacia el azul, con un máximo a una longitud de onda de 530 nm. El desplazamiento del máximo de fluorescencia en cristales líquidos columnares hacia el azul respecto al máximo de fluorescencia en disolución se ha observado para cristales líquidos orgánicos. Este comportamiento se asocia con cierto grado de desorden a lo largo de la columna y con la disminución de la capacidad de formar agregados que influirían negativamente sobre la emisión de fluorescencia.<sup>243</sup>

<sup>243</sup> Levitsky, I. A.; Kishikawa, K.; Eichhorn, S. H.; Swager, T. M. *J. Am. Chem. Soc.*, **2000**, 122, 2474.

El compuesto **290** se estudió siguiendo el mismo procedimiento. Igual que en el caso de **276b** la longitud de onda de emisión ( $\lambda_{em}$ ) depende del disolvente empleado. Se observó cierto efecto batocrómico con el aumento de la polaridad del disolvente. Empleando una longitud de onda de excitación de  $\lambda_{exc} = 360$  nm, se midió una  $\lambda_{em} = 490$  nm en  $CHCl_3$  mientras que en THF se desplazó hasta 495 nm y en MeOH hasta  $\lambda_{em} = 520$  nm. Además la intensidad de fluorescencia también se ve afectada por el disolvente, siendo mayor en THF.

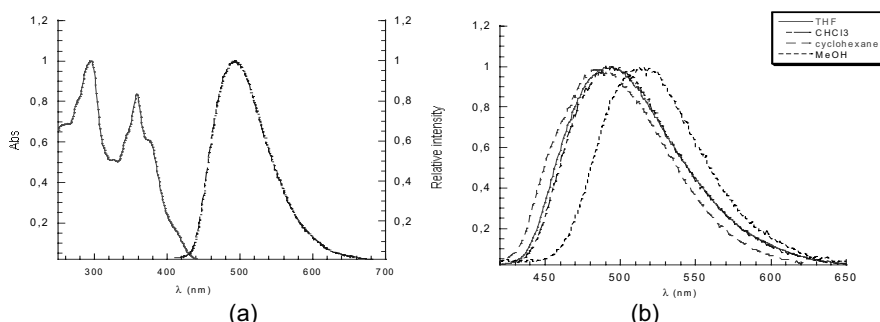


FIGURA 52: (a) Representación del espectro de UV/Vis y emisión de **290** normalizados en THF. (b) Efecto del disolvente sobre el desplazamiento en la longitud de onda del máximo de emisión (espectros normalizados).

En cuanto a la eficiencia del proceso de emisión, se midió el rendimiento cuántico ( $\Phi$ ) de los compuestos **276b** y **290** en THF, obteniéndose valores del orden de 0.1 en THF [ $\Phi$  (**276b**) = 0.10;  $\Phi$  (**290**) = 0.13], usando como sustancia patrón sulfato de quinina ( $\Phi = 0.546$  en una disolución 1N de  $H_2SO_4$ ).<sup>244</sup>

Sorprendentemente el anhídrido dicarboxílico **282**, no presentó emisión de fluorescencia en disolución en ninguno de los disolventes empleados. La medida de la fluorescencia de la mesofase nos podría aclarar en un futuro este resultado, aunque conocida la interacción intermolecular fuerte que existe en disolución quizás en este caso se formen agregados que actúen amortiguando la fluorescencia.

Los compuestos quirales **291** y **292** muestran un comportamiento fluorescente muy similar a **276b** y **290**. Empleando una  $\lambda_{exc} = 360$  nm para ambos compuestos, se obtuvieron  $\lambda_{em} = 522$  y 524 nm en  $CHCl_3$ , respectivamente.

<sup>244</sup> Eaton, D. F. J. *Photochem. Photobiol. B-Biol.*, **1988**, 2, 523.

#### 4.3.3.5. Fotoconductividad

La fotoconductividad de un material es un fenómeno en el que se produce un cambio de conductividad, como consecuencia de la presencia de portadores fuera del equilibrio, excitados por la absorción de radiación electromagnética por parte del material.

La formación de apilamientos columnares favorece el óptimo solapamiento de los orbitales LUMO  $\pi^*-\pi^*$  y el establecimiento de una banda de conducción en la dirección del eje de apilamiento, a través de la cual se podría producir transporte de carga. Los compuestos derivados de trifenileno han sido sistemas muy empleados en los estudios de fotoconductividad. En estos sistemas se generan cargas mediante fotogeneración, es decir por irradiación de luz.

Las medidas de fotoconductividad se realizaron para el compuesto **276b** estableciendo como variables la longitud de onda de absorción y el campo eléctrico.<sup>245</sup> La fotoconductividad obtenida a temperatura ambiente muestra la dependencia con el campo eléctrico esperada (Figura 53). El aumento del campo eléctrico aplicado conduce al aumento de la eficiencia de fotogeneración de transportadores y la movilidad de cargas. El compuesto **276b** aunque presenta el máximo de absorción a  $\lambda = 415$  nm también mostró cierta fotoconductividad hasta los 500 nm, siendo inexistente por encima de este valor. Los valores absolutos de fotoconductividad obtenidos a 415 nm resultan particularmente interesantes, considerando que el coeficiente de absorción es relativamente bajo ( $\alpha = 620 \text{ cm}^{-1}$ ).

---

<sup>245</sup> Las medidas de fotoconductividad fueron realizadas con la colaboración del profesor Dr. Attilio Golemme y Roberto Termine del Departamento de Química, Universidad de Calabria, (Italia).

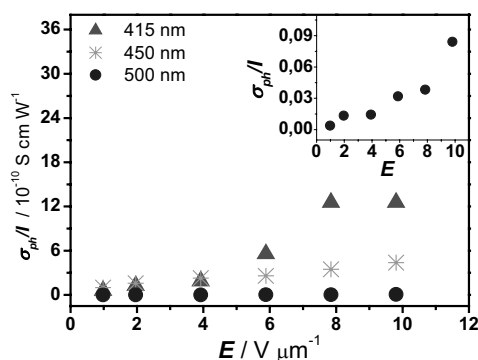


FIGURA 53: Fotoconductividad normalizada del compuesto **276b** frente al campo eléctrico aplicado a diferentes longitudes de onda. En la gráfica interior se muestran los datos a 500 nm a una escala mayor.

En resumen, el estudio de las propiedades mesomórficas de estos nuevos derivados de trifeníleno de conjugación extendida nos permite concluir que forman empaquetamientos columnares en el estado mesomorfo, térmicamente más estables para el diéster metílico **276b** y el anhídrido dicarboxílico **282**. Además, el compuesto **282** forma un organogel a bajas concentraciones, lo que resulta atractivo para posibles aplicaciones. Las propiedades luminiscentes y de fotoconductividad encontradas añaden valor a estos compuestos como nuevos materiales para su aplicación en dispositivos optoelectrónicos, como OLEDs, células fotovoltaicas o OFETs.

El estudio de las propiedades de los compuestos obtenidos en este trabajo de tesis doctoral a través de otras técnicas como AFM y STM, medidas de conductividad, voltametría cíclica, etc. para su potencial aplicación en dispositivos electrónicos orgánicos se completará próximamente. El futuro inmediato de esta línea de investigación se centrará en el diseño y síntesis de nuevos derivados con otros grupos funcionales y en el estudio de las propiedades físicas de los compuestos sintetizados.





## ***PARTE EXPERIMENTAL***



## MÉTODOS GENERALES

► El material de vidrio utilizado en las reacciones que exigieron condiciones anhidras se secó por calentamiento a 120°C durante un mínimo de 12 horas y enfriamiento bajo atmósfera de argón.

► Los disolventes utilizados se purificaron según los procedimientos descritos por Armarego y Chai.<sup>246</sup> y se secaron inmediatamente antes de su uso por destilación desde un agente desecante adecuado, bajo atmósfera de argón. Los agentes desecantes utilizados fueron Na/benzofenona (THF, Et<sub>2</sub>O), Na (benceno y tolueno), CaH<sub>2</sub> (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>CN, *i*-Pr<sub>2</sub>NH, *i*-Pr<sub>2</sub>NEt, TMSCl, TMEDA, *t*-BuNH<sub>2</sub>) y tamices moleculares de 4 Å (DMF y DMSO). El triflato de 2-(trimetilsilil)fenilo (**7a**)<sup>31</sup> y Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>247</sup> se prepararon siguiendo procedimientos experimentales descritos. Los reactivos comerciales se adquirieron de ABCR GmbH, Aldrich Chemical Co., o Strem Chemicals Inc., y se emplearon sin purificación adicional, a excepción del monoacetato de resorcinol (**252**) que se purificó por cromatografía en columna. Se emplearon *n*-BuLi y NBu<sub>4</sub>F (TBAF) comerciales en disolución de hexano (aproximadamente 2.4 M, valoración con ácido difenilacético) y THF (1 M), respectivamente.

► Para reacciones a baja temperatura se utilizó una sonda de refrigeración CRYOCOOL-Inmersion Cooler CC-8011 de Neslab. Para reacciones a -100°C se usó un baño de Et<sub>2</sub>O/N<sub>2</sub> líquido.

► Para cromatografía en capa fina analítica se emplearon placas de aluminio con gel de sílice 60 F<sub>254</sub> Merck. Para cromatografía en capa fina preparativa se emplearon placas de vidrio de 20 x 20 cm y 1 o 2 mm de espesor de gel de sílice GF-254 Merck. Las manchas se visualizaron con luz UV (254 y 360 nm). En aquellos casos en que fue necesario se empleó revelador de Hannessian (disolución acuosa de molibdato amónico, sulfato de cerio y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

► Para cromatografía en columna a presión se empleó gel de sílice 60 (230-400 mesh ASTM) Merck u óxido de aluminio 60 F<sub>254</sub> neutro (grado III, 6% H<sub>2</sub>O).

► Los espectros de <sup>1</sup>H y <sup>13</sup>C-RMN se registraron a 250.13 y 62.83 MHz (espectrómetro Bruker DPX-250) o 300 y 75 MHz (espectrómetro Varian Mercury-300),

<sup>246</sup> Armarego, W. L. F.; Chai, C. L. L. en *Purification of Laboratory Chemicals*, 5<sup>a</sup> Ed. Butterworth-Heinemann (Elsevier): Oxford, 2003.

<sup>31</sup> Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synthesis*, **2002**, 1454.

<sup>247</sup> Hegedus, L. S. *Palladium in Organic Synthesis*, en *Organometallics in Synthesis: A Manual*; Schlosser, M. (Ed.), John Wiley & Sons, New York, 1994.

respectivamente. Los espectros de RMN a alta o baja temperatura se registraron en un espectrómetro Bruker AMX-500 o en un espectrómetro Varian Inova-750.

► Los espectros de masas de impacto electrónico de baja resolución EM ( $IE^+$ ) se realizaron a 70 eV en un instrumento HP-5988A. Los espectros de impacto electrónico de masas de alta resolución [EM alta resolución ( $IE^+$ )] y FAB (FAB positivo en alcohol 3-nitrobenzílico) se obtuvieron en un espectrómetro Micromass Autospec. Los espectros MALDI-TOF se determinaron en un instrumento Bruker Autoflex en modo reflector y empleando como matriz HCCA (ácido  $\alpha$ -ciano-4-hidroxicinámico) o ditranol (1,8,9-trihidroxiantraceno).

► Los espectros de IR se registraron en un espectrofotómetro Mattson Cygnus 100.

► El análisis elemental de C, H y S se determinó en un analizador elemental FISIONS, modelo EA 1108.

► Los puntos de fusión se midieron en un aparato Gallenkamp.

► Los espectros de UV/Vis se registraron en un espectrofotómetro Varian Cary 100 Bio o un espectrofotómetro Jasco V-530. La medida de la fluorescencia en la mesofase se realizó en un espectrofluorímetro Perkin-Elmer LS50B. La fluorescencia en disolución se registró en un espectrofluorímetro Fluoromax-2.

► La rotación óptica se midió en un polarímetro digital JASCO DIP-370 a temperatura ambiente. La concentración de la muestra (c) se expresa en g/L.

► El estudio de difracción de Rayos X de monocristal se realizó en un difractómetro Nonius FR591-KappaCCD2000 empleando radiación Cu- $K_\alpha$ , a una temperatura de trabajo de 100 K.

► Los rendimientos rectificadas se calculan en base a la sustancia de partida recuperada.

Los estudios de los compuestos con comportamiento de cristales líquidos obtenidos durante el presente trabajo experimental fueron realizados en universidad de Zaragoza, en el grupo de *Cristales Líquidos*. Para ello se usaron las siguientes técnicas:

► Las texturas ópticas se analizaron en un microscopio con luz polarizada Nikon equipado con una platina calefactora Linkam THMS 600 y una cámara digital Olympus.

► Las medidas de difracción de rayos X de las mesofases se hicieron con una cámara Pinhole (Anton-Paar) operando con una radiación puntual de Cu- $K_\alpha$  con filtro de

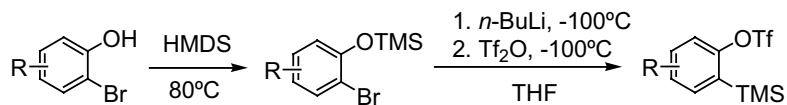
níquel, recogién dose sobre una placa fotográfica. Las muestras se introdujeron en capilares de vidrio Lindemann (1 mm de diámetro) y se calentaron a temperatura variable.

► Las temperaturas de transición y las entalpías asociadas fueron medidas por calorimetría diferencial de barrido con un instrumento Perkin-Elmer DSC-7 operando a una velocidad de barrido de 10°C/min en el calentamiento y enfriamiento. Los valores de temperatura mostrados corresponden al *onset* del segundo calentamiento, temperatura en la que comienza el pico correspondiente a la transición.

► Las transiciones de fase se han expresado indicando en primer lugar la fase (Cr = cristal, Col<sub>ho</sub> = mesofase columnar hexagonal ordenada, Col<sub>r</sub> = mesofase columnar rectangular, Col<sub>p</sub> = mesofase columnar plástica, I = líquido isótropo), en segundo lugar la temperatura del *onset* de la transición de fase y entre paréntesis la entalpía asociada a dicha transición.

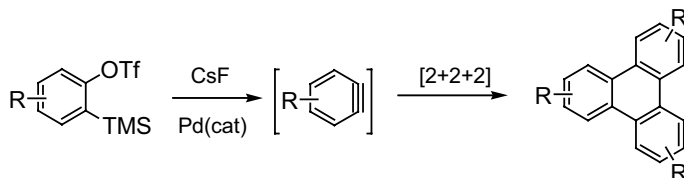
## PROCEDIMIENTOS GENERALES

### I. Procedimiento general de preparación de precursores de arinos



Una disolución del *o*-bromohidroxiareno correspondiente y HMDS (110 mol%) en THF (3.3 mL/mmol) se calentó a reflujo durante 60 min en un matraz de fondo redondo provisto de refrigerante y bajo atmósfera de argón. El disolvente se evaporó bajo presión reducida y el residuo se sometió a vacío para eliminar el NH<sub>3</sub> generado y el exceso de HMDS, obteniéndose el correspondiente sililéter en forma cuantitativa, cuya identidad y pureza se verificaron por <sup>1</sup>H-RMN. El residuo obtenido se disolvió en THF seco (6.7 mL/mmol), se enfrió a -100°C (temperatura externa) y se añadió *n*-BuLi (110 mol%) gota a gota, *vía* jeringa. Terminada la adición se dejó subir la temperatura lentamente hasta alcanzar -80°C, se volvió a enfriar a -100°C y se añadió lentamente, *vía* jeringa, Tf<sub>2</sub>O (120 mol %). La temperatura se dejó subir de nuevo a -80°C y se elaboró en frío añadiendo una disolución acuosa saturada de NaHCO<sub>3</sub>. Una vez alcanzada la t.a., se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con Et<sub>2</sub>O. Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron. El residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna, obteniéndose el triflato de *o*-(trimetilsilil)arilo correspondiente.

## II. Procedimiento general para la cicloadición [2+2+2] de arinos



### Procedimiento A [arinos monocíclicos / 0.33 M, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]

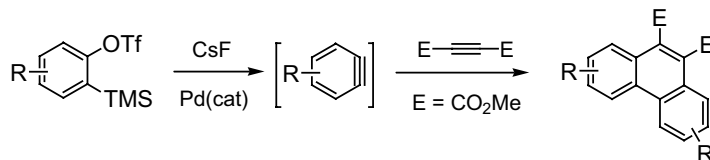
Una disolución del triflato de *o*-(trimetilsilil)arilo correspondiente en CH<sub>3</sub>CN seco (2 mL/mmol de sustrato) se añadió sobre una suspensión de Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (10 mol%) y CsF anhidro y finamente dividido (200 mol%) en CH<sub>3</sub>CN seco (10 mL/mmol de catalizador). Al cabo de 12 h de agitación a t.a. bajo atmósfera de argón, se concentró el residuo bajo presión reducida y se purificó por cromatografía en columna.

### Procedimiento B [arinos policíclicos / 0.05 M, Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>]

Una disolución del triflato de *o*-(trimetilsilil)arilo correspondiente en CH<sub>3</sub>CN seco (15 mL/mmol de sustrato) se añadió sobre una suspensión de Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub>·CHCl<sub>3</sub> (5 mol%) y CsF anhidro y finamente dividido (200 mol%), en CH<sub>3</sub>CN seco (100 mL/mmol de catalizador). Al cabo de 12 h de agitación a t.a. bajo atmósfera de argón, se concentró el residuo bajo presión reducida y se purificó por cromatografía en columna.

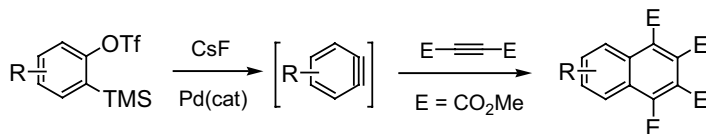
### III. Procedimiento general para la cicloadición [2+2+2] de arinos con DMAD

*Procedimiento A:* cicloadición de dos unidades de arino con una unidad de dimetilacetilendicarboxilato de dimetilo (DMAD).



Sobre una disolución del triflato de *o*-(trimetilsilil)arilo correspondiente,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (10 mol%) y DMAD (140 mol%) en  $\text{CH}_3\text{CN}$  (20 mL/mmol) contenida en un matraz Schlenk, se añadió CsF anhidro y finamente pulverizado (300 mol%). Al cabo de 12 h de agitación a t.a. bajo atmósfera de argón, se concentró el residuo bajo presión reducida y se purificó por cromatografía en columna.

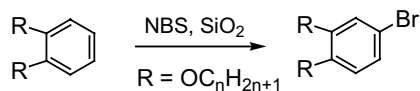
*Procedimiento B:* cicloadición de una unidad de arino con dos unidades de DMAD



Sobre una suspensión del triflato de *o*-(trimetilsilil)arilo correspondiente,  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  (5 mol%) y DMAD (500 mol%) en  $\text{CH}_3\text{CN}$  (20 mL/mmol) contenida en un matraz Schlenk, se añadió CsF anhidro y finamente pulverizado (300 mol%). Al cabo de 12 h de agitación a t.a. bajo atmósfera de argón, se concentró el residuo bajo presión reducida y se purificó por cromatografía en columna.

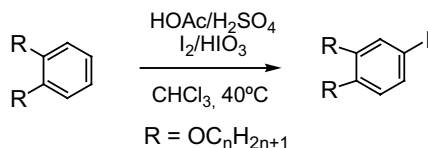


#### IV. Procedimiento general de bromación de 1,2-bis(alcoxi)bencenos

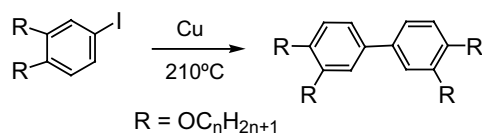


Sobre una disolución del 1,2-bis(alcoxi)benceno correspondiente en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL/mmol), se añadieron sucesivamente  $\text{SiO}_2$  (0.5 g/mmol) y NBS (105 mol%), y la suspensión se agitó vigorosamente durante 8 h a t.a. bajo atmósfera de argón. Al cabo de este tiempo, la suspensión se filtró a vacío, los filtrados se concentraron a volumen reducido y se lavaron con una disolución acuosa de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  saturado. Las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  o  $\text{CHCl}_3$ . Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo obtenido se cromatografió en columna, aislándose el compuesto monobromado de forma cuantitativa.

#### V. Procedimiento general de yodación de 1,2-bis(alcoxi)bencenos

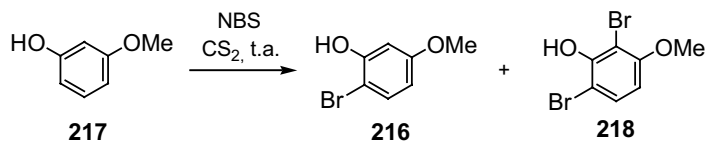


Una mezcla del 1,2-bis(alcoxi)benceno,  $\text{I}_2$  (37 mol%), HOAc glacial (1.2 mL/mmol sustrato),  $\text{H}_2\text{O}$  (0.4 mL/mmol sustrato) y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (17  $\mu\text{L}$ /mmol sustrato) en  $\text{CHCl}_3$  (0.3 mL/mmol sustrato) se sometió a calentamiento a  $40^\circ\text{C}$ . Se añadió  $\text{HIO}_3$  (22 mol%) en tres porciones, la primera de ellas una vez alcanzados los  $40^\circ\text{C}$  y las dos restantes en intervalos de 1 h. Después de añadir la tercera porción de  $\text{HIO}_3$  se dejó reaccionar durante toda la noche a  $40^\circ\text{C}$ . A continuación se enfrió a t.a., se añadió una mezcla de una disolución acuosa de  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  (10%) y  $\text{CHCl}_3$  (1:1) y se mantuvo la agitación durante 30 min. Las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con  $\text{CHCl}_3$ . Las fases orgánicas se lavaron con  $\text{H}_2\text{O}$ , se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtraron y se concentraron a sequedad. El residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna.

**VI. Procedimiento general de obtención de tetrakis(alcoxi)bifenilos**

Una mezcla del 4-yodo-1,2-bis(alcoxi)benceno correspondiente y Cu en polvo (1020 mol%) se sometió a calentamiento en un baño de arena a 210°C durante toda la noche bajo argón. El sólido resultante se disolvió en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> o CHCl<sub>3</sub>, se filtró sobre SiO<sub>2</sub> y el residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna.

### 5.1. Preparación del 2-bromo-5-metoxifenol (**216**)



Sobre una disolución de 3-metoxifenol (**217**, 220  $\mu$ L, 2.00 mmol) en CS<sub>2</sub> (8 mL) se añadió NBS (356 mg, 2.00 mmol) y se dejó reaccionar durante 5 h a t.a. La mezcla resultante se concentró a sequedad bajo presión reducida y el residuo se disolvió en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (10 mL) y se lavó con H<sub>2</sub>O (10 mL). Se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3  $\times$  10 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se cromatografió en columna (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano 1:1), aislándose sustancia de partida (97 mg, 39%), el compuesto monobromado (**216**) y el compuesto dibromado (**218**, 72 mg, 13%) como un sólido blanco. La fracción correspondiente al compuesto monobromado (**216**) se purificó por destilación en horno de bolas (50-80°C, 0.8 torr), aislándose el 2-bromo-5-metoxifenol [**216**, 158 mg, 39% (64% rectificado)] como un aceite amarillo.

#### Datos espectroscópicos de **216**:

**<sup>1</sup>H-RMN** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 7.32 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 1H), 6.60 (d,  $J$  = 2.9 Hz, 1H), 6.42 (dd,  $J$  = 8.8, 2.9 Hz, 1H), 5.46 (s, 1H), 3.77 (s, 3H) ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN** (62.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 160.2 (C), 152.8 (C), 131.9 (CH), 108.2 (CH), 101.7 (CH), 100.7 (C), 55.3 (CH<sub>3</sub>) ppm.

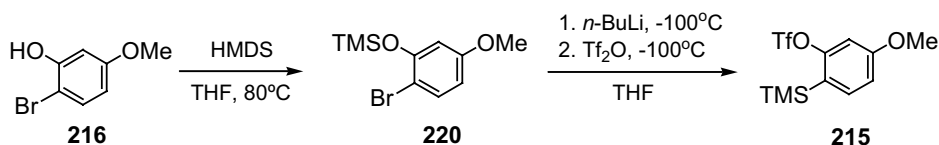
**EM** (IE<sup>+</sup>),  $m/z$  (%): 204 [M<sup>+</sup> (<sup>81</sup>Br), 39], 202 [M<sup>+</sup> (<sup>79</sup>Br), 40], 189 (8), 187 (9), 174 (12), 172 (12), 161 (14), 159 (16), 94 (18).

#### Datos espectroscópicos del 2,6-dibromo-3-metoxifenol (**218**):

**<sup>1</sup>H-RMN** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 7.39 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 1H), 6.42 (d,  $J$  = 8.9 Hz, 1H), 5.95 (s, 1H), 3.88 (s, 3H) ppm.

**EM** (IE<sup>+</sup>),  $m/z$  (%): 284 [M<sup>+</sup> (<sup>81</sup>Br, <sup>81</sup>Br), 70], 282 [M<sup>+</sup> (<sup>81</sup>Br, <sup>79</sup>Br), 100], 280 [M<sup>+</sup> (<sup>79</sup>Br, <sup>79</sup>Br), 79], 269 (37), 267 (72), 265 (43), 241 (19), 239 (46), 237 (27), 159 (31), 157 (32).

## 5.2. Preparación del trifluorometanosulfonato de 5-metoxi-2-(trimetilsilil)fenilo (**215**)



Se siguió el procedimiento general de preparación de precursores de arinos anteriormente descrito (procedimiento I), empleando el 2-bromo-5-metoxifenol (**216**, 541 mg, 2.65 mmol) y HMDS (0.62 mL, 2.92 mmol) en THF seco (8.8 mL), obteniéndose el (2-bromo-5-metoxifenoxi)trimetilsilano (**220**, 726 mg, 100%).

Se continuó con el procedimiento descrito empleando *n*-BuLi (1.37 mL, 2.12 M, 2.92 mmol) y Tf<sub>2</sub>O (0.53 mL, 3.18 mmol) en THF seco (15 mL). El residuo de reacción se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano 5:95), obteniéndose el trifluorometanosulfonato de 5-metoxi-2-(trimetilsilil)fenilo (**215**, 524 mg, 60%) como un aceite incoloro.

Datos espectroscópicos del trimetilsililéter **220**:

**<sup>1</sup>H-RMN** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.38 (d, *J* = 9.1 Hz, 1H), 6.46-6.43 (m, 2H), 3.76 (s, 3H), 0.31 (s, 9H) ppm.

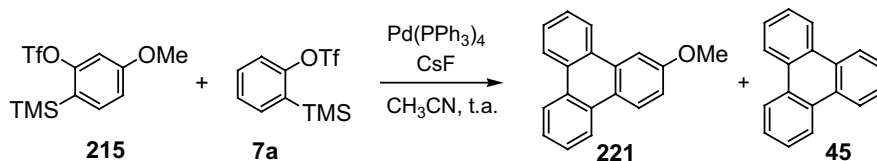
Datos espectroscópicos del triflato **215**:

**<sup>1</sup>H-RMN** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.46 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 6.94 (s, 1H), 6.91 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 3.83 (s, 3H), 0.37 (s, 9H) ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN** (62.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 161.9 (C), 155.7 (C), 136.7 (CH), 123.0 (C), 118.6 (c, *J* = 320 Hz, CF<sub>3</sub>), 113.0 (CH), 106.2 (CH), 55.5 (CH<sub>3</sub>), -0.82 (3CH<sub>3</sub>, TMS) ppm.

**EM** (IE<sup>+</sup>, *m/z* (%): 328 (M<sup>+</sup>, 3), 313 (60), 196 (44), 180 (100), 181 (31).

**EM alta resolución** (IE<sup>+</sup>) para C<sub>11</sub>H<sub>15</sub>O<sub>4</sub>F<sub>3</sub>SiS, calculado: 328.0412, encontrado: 328.0406.

5.3. Síntesis del 2-metoxitrifenileno (**221**)

Sobre una disolución de  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  (116 mg, 0.10 mmol) en  $\text{CH}_3\text{CN}$  seco (4 mL) contenida en un matraz Schlenk, se añadieron, sucesivamente, una disolución del triflato de *o*-(trimetilsilil)fenilo **7a**<sup>31</sup> (0.36 mL, 1.50 mmol) en  $\text{CH}_3\text{CN}$  (2 mL), una disolución del triflato **215** (164 mg, 0.50 mmol) en  $\text{CH}_3\text{CN}$  (2 mL) y CsF anhidro (608 mg, 4.00 mmol) finamente pulverizado. Al cabo de 17 h de agitación a t.a. bajo atmósfera de argón, la suspensión resultante se concentró bajo presión reducida y el residuo resultante se cromatografió en columna ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano, de 5:95 a 1:1), recuperándose el triflato **215** (102 mg, 62%) y obteniéndose el 2-metoxitrifenileno [**221**, 25 mg, 19% (51% rectificado)] y trifenileno (**45**, 48 mg, 42%), como sólidos blancos (p.f. de **221**: 125-128°C; bibl. 119°C<sup>248</sup>).

Datos espectroscópicos de **221**:

**<sup>1</sup>H-RMN** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.68-8.54 (m, 5H), 8.06 (d,  $J = 2.6$  Hz, 1H), 7.68-7.60 (m, 4H), 7.30 (dd,  $J = 8.9, 2.6$  Hz, 1H), 4.03 (s, 3H) ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN** (62.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 158.8 (C), 131.2 (C), 130.1 (C), 129.9 (C), 129.4 (C), 128.7 (C), 127.3 (CH), 127.2 (CH), 126.9 (CH), 126.1 (CH), 124.9 (CH), 123.7 (C), 123.3 (CH), 123.2 (2CH), 122.7 (CH), 115.7 (CH), 105.7 (CH), 55.4 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

**EM** ( $\text{IE}^+$ ),  $m/z$  (%): 258 ( $\text{M}^+$ , 100), 243 (49), 226 (12), 215 (92).

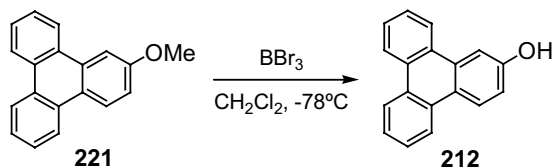
Datos espectroscópicos de **45**:

**<sup>1</sup>H-RMN** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.67 (m, 6H), 7.67 (m, 6H) ppm.

<sup>31</sup> Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synthesis*, **2002**, 1454.

<sup>248</sup> Barker, C. C.; Emmerson, R. G.; Periam, J. D. *J. Chem. Soc.*, **1955**, 4482.

#### 5.4. Preparación del 2-trifenilenol (**212**)



Sobre una disolución de 2-metoxitriptenileno (**221**, 71 mg, 0.28 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco (4 mL) a  $-78^\circ\text{C}$ , se añadió  $\text{BBr}_3$  (0.30 mL, 1 M en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , 0.30 mmol). Terminada la adición, se mantuvo la agitación a t.a. durante 6 h y se elaboró añadiendo una disolución acuosa de  $\text{NaHCO}_3$  (4 mL). Después de separar las fases, la acuosa se acidificó con  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado y se extrajo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2 \times 20$  mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Et}_2\text{O}$ /hexano 2:1), obteniéndose el 2-triphenilenol (**212**, 66 mg, 98%) como un sólido blanco (p.f.:  $198\text{--}200^\circ\text{C}$ ; bibl.:  $213\text{--}215^\circ\text{C}^{190a}$ ).

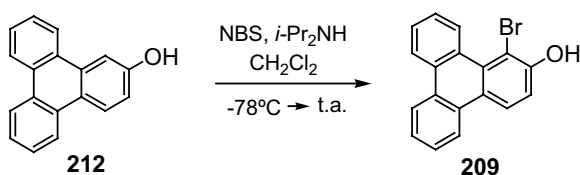
Datos espectroscópicos de **212**:

**$^1\text{H}$ -RMN** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$ ),  $\delta$ : 8.64-8.48 (m, 5H), 8.01 (d,  $J = 2.4$  Hz, 1H), 7.63-7.56 (m, 4H), 7.18 (dd,  $J = 8.9, 2.4$  Hz, 1H) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -RMN** (62.8 MHz,  $\text{CDCl}_3/\text{MeOD}$ ),  $\delta$ : 155.9 (C), 131.3 (C), 129.9 (C), 129.8 (C), 129.2 (C), 128.3 (C), 126.9 (CH), 126.7 (CH), 125.7 (CH), 124.7 (CH), 123.1 (CH), 123.0 (CH), 122.9 (CH), 122.8 (C), 122.4 (CH), 116.4 (2CH), 107.7 (CH) ppm.

**EM** ( $\text{IE}^+$ ,  $m/z$  (%): 244 ( $\text{M}^+$ , 100), 215 (38), 189 (8).

<sup>190a</sup> Rapson, W. S. *J. Chem. Soc.*, **1941**, 15.

**5.5. Preparación del 1-bromo-2-trifenilenol (**209**)**

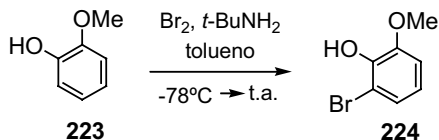
Sobre una disolución de 2-trifenilenol (**212**, 54 mg, 0.22 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 mL) e *i*-Pr<sub>2</sub>NH (4 μL, 0.029 mmol) a -78°C se añadió una disolución de NBS (39 mg, 0.22 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3.5 mL). La mezcla se agitó a -78°C durante 20 min y a continuación, se dejó subir la temperatura lentamente hasta t.a. durante 150 min. La mezcla de reacción se vertió sobre H<sub>2</sub>O (10 mL) y se acidificó con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. Se separaron las fases, la fase acuosa se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 × 15 mL) y las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se cromatografió en columna (SiO<sub>2</sub>; Et<sub>2</sub>O/hexano 1:3), obteniéndose un sólido amarillo que se identificó como el 1-bromo-2-trifenilenol (**209**, 26 mg, 37%).

Datos espectroscópicos de **209**:

**<sup>1</sup>H-RMN** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 9.35 (dd, *J* = 8.3, 1.2 Hz, 1H), 8.61-8.44 (m, 4H), 7.68-7.55 (m, 4H), 7.39 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 6.34 (s, 1H) ppm.

**EM** (IE<sup>+</sup>), *m/z* (%): 324 [M<sup>+</sup> (<sup>81</sup>Br), 100], 322 [M<sup>+</sup> (<sup>79</sup>Br), 90], 244 (M<sup>+</sup>-Br, 68), 215 (60), 213 (89), 189 (14), 187 (15).

### 5.6. Preparación del 2-bromo-6-metoxifenol (**224**)<sup>194</sup>



Sobre una disolución de *t*-BuNH<sub>2</sub> (1.77 mL, 17.0 mmol) en tolueno (42 mL) a -20°C se añadió, gota a gota, mediante un embudo de adición de presión compensada una disolución de Br<sub>2</sub> (0.70 mL, 13.6 mmol) en tolueno (12 mL). Terminada la adición, se mantuvo la agitación durante 5 min a -20°C y 10 min a t.a. La mezcla resultante se enfrió a -78°C y sobre la misma se añadió una disolución de 2-metoxifenol (**223**, 1.86 mL, 17.0 mmol) en tolueno (8.5 mL). Se dejó subir la temperatura lentamente hasta t.a. manteniendo la agitación, observándose la formación de una suspensión blanca. Se añadió H<sub>2</sub>O (40 mL), se separaron las fases, la fase acuosa se extrajo con tolueno (30 mL) y las fases orgánicas combinadas se lavaron con una disolución acuosa de NaOH (15%, 3 × 60 mL). Las fases acuosas básicas se acidificaron con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado y se extrajeron con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 100 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida, obteniéndose un residuo marrón que se purificó por destilación en horno de bolas. Se recuperó (50-75°C, 0.7 torr) sustancia de partida (**223**, 980 mg, 46%) y se obtuvo (75-90°C, 0.7 torr) el 2-bromo-6-metoxifenol [**224**, 997 mg, 36% (54% rectificado)] como un sólido blanco.

Datos espectroscópicos de **224**:

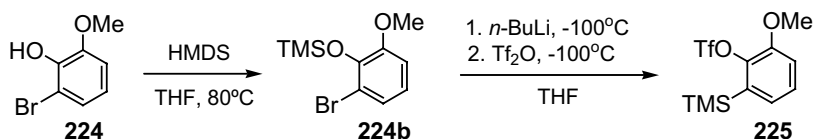
<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.09 (dd, *J* = 7.8, 1.7 Hz, 1H), 6.84-6.71 (m, 2H), 5.91 (s, 1H), 3.90 (s, 3H) ppm.

EM (IE<sup>+</sup>), *m/z* (%): 204 [M<sup>+</sup> (<sup>81</sup>Br), 100], 202 [M<sup>+</sup> (<sup>79</sup>Br), 98], 189 (78), 187 (77), 161 (59), 124 (19).

<sup>194</sup> Ishizaki, M.; Ozaki, K.; Kanematsu, A.; Isoda, T.; Hoshino, O. *J. Org. Chem.*, **1993**, 58, 3877.



### 5.7. Preparación del trifluorometanosulfonato de 6-metoxi-2-(trimetilsilil)fenilo (**225**)<sup>31</sup>



Se siguió el procedimiento general de preparación de precursores de arinos (procedimiento I), usando el 2-bromo-6-metoxifenol (**224**, 540 mg, 2.66 mmol) y HMDS (0.62 mL, 2.93 mmol) en THF seco (8.8 mL), obteniéndose el (2-bromo-6-metoxifenoxi)trimetilsilano (**224b**, 100%).

Se continuó con el procedimiento descrito, empleando *n*-BuLi (1.26 mL, 2.32 M, 2.93 mmol) y Tf<sub>2</sub>O (0.54 mL, 3.19 mmol) en THF seco (18 mL). El residuo de reacción se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; AcOEt/hexano 1:4), obteniéndose el trifluorometanosulfonato de 6-metoxi-2-(trimetilsilil)fenilo (**225**, 612 mg, 70%) como un aceite amarillo.

Datos espectroscópicos del trimetilsililéter **224b**:

<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.11 (dd, *J* = 6.3, 3.5 Hz, 1H), 6.80-6.77 (m, 2H), 3.81 (s, 3H), 0.27 (s, 9H) ppm.

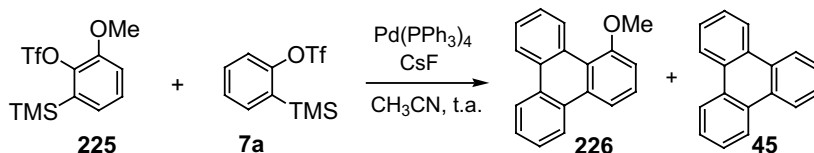
Datos espectroscópicos del triflato **225**.<sup>31</sup>

<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.32 (dd, *J* = 7.7 Hz, 1H), 7.12 (dd, *J* = 7.4, 1.5 Hz, 1H), 7.05 (dd, *J* = 8.1, 1.5 Hz, 1H), 3.87 (s, 3H), 0.42 (s, 9H) ppm.

<sup>13</sup>C-RMN (62.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 150.1 (C), 143.2 (C), 135.1 (C), 128.7 (CH), 126.7 (CH), 119.0 (c, *J* = 320 Hz, CF<sub>3</sub>), 114.0 (CH), 55.5 (CH<sub>3</sub>), -0.6 (3CH<sub>3</sub>, TMS) ppm.

EM (IE<sup>+</sup>), *m/z* (%): 328 (M<sup>+</sup>, 5), 313 (42), 180 (100), 165 (34).

<sup>31</sup> Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synthesis*, **2002**, 1454.

5.8. Síntesis del 1-metoxitrifenileno (**226**)

Sobre una disolución de  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  (720 mg, 0.62 mmol) en  $\text{CH}_3\text{CN}$  seco (11 mL) contenida en un matraz Schlenk, se añadieron, sucesivamente, una disolución del triflato **7a**<sup>31</sup> (1.49 g, 5.00 mmol) en  $\text{CH}_3\text{CN}$  (10 mL), una disolución del triflato **225** (410 mg, 1.25 mmol) en  $\text{CH}_3\text{CN}$  (10 mL) y  $\text{CsF}$  anhidro (1.90 g, 12.5 mmol) finamente pulverizado. Al cabo de 14 h de agitación a t.a. bajo atmósfera de argón, la suspensión resultante se concentró bajo presión reducida y el residuo se cromatografió en columna ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano, de 2:98 a 1:9), obteniéndose trifenileno (**45**, 246 mg, 57%) y el 1-metoxitrifenileno (**226**, 106 mg, 33%), como sólidos blancos (p.f. de **226**: 165-167°C; bibl.: 172°C<sup>190a</sup>).

Datos espectroscópicos de **226**:

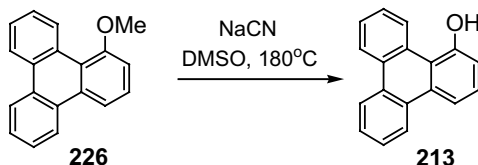
**<sup>1</sup>H-RMN** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 9.66-9.63 (m, 1H), 8.68-8.61 (m, 3H), 8.33 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 7.66-7.57 (m, 5H), 7.22 (dd,  $J = 7.9, 0.9$  Hz, 1H), 4.14 (s, 3H) ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN** (62.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 158.8 (C), 132.3 (C), 130.2 (C), 130.1 (C), 129.7 (C), 129.5 (C), 129.1 (CH), 127.3 (CH), 127.0 (2CH), 126.6 (CH), 126.5 (CH), 123.9 (CH), 123.1 (CH), 122.6 (CH), 120.3 (C), 115.9 (CH), 109.8 (CH), 55.8 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

**EM** ( $\text{IE}^+$ ),  $m/z$  (%): 258 ( $\text{M}^+$ , 100), 243 (20), 215 (87), 213 (49), 189 (15).

<sup>31</sup> Peña, D.; Cobas, A.; Pérez, D.; Guitián, E. *Synthesis*, **2002**, 1454.

<sup>190a</sup> Rapson, W. S. *J. Chem. Soc.*, **1941**, 15.

5.9. Preparación del 1-trifenilenol (**213**)

Sobre una disolución de 1-metoxitriptenileno (**226**, 249 mg, 0.97 mmol) en DMSO seco (3.4 mL) se añadió NaCN (321 mg, 6.55 mmol) y la suspensión resultante se calentó a 180°C. Al cabo de 7 h 30 min la mezcla de reacción se vertió sobre H<sub>2</sub>O fría (10 mL) y se acidificó cuidadosamente<sup>249</sup> con una disolución acuosa de HCl (20%). La fase acuosa se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 10 mL) y las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida, dando lugar a un sólido marrón que fue purificado por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; AcOEt/hexano 1:2). Se recuperó sustancia de partida (**226**, 31 mg, 12%) y se aisló el 1-triphenilenol [**213**, 201 mg, 85% (98% de rendimiento rectificado)] como un sólido blanco (p.f.: 178-180°C).

Datos espectroscópicos de **213**:

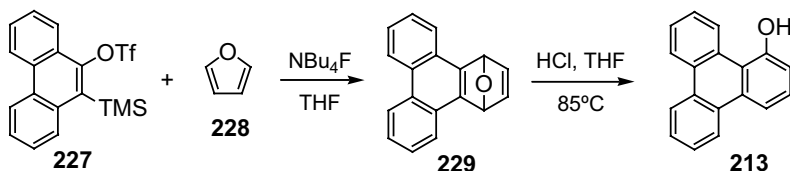
**<sup>1</sup>H-RMN** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 9.64-9.60 (m, 1H), 8.69-8.59 (m, 3H), 8.21 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 7.66-7.60 (m, 4H), 7.49 (dd, *J* = 8.0 Hz, 1H), 7.02 (d, *J* = 7.7 Hz, 1H), 5.62 (s, OH) ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN** (62.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 154.4 (C), 132.8 (C), 130.3 (C), 130.1 (C), 129.7 (C), 129.5 (C), 128.9 (CH), 127.4 (CH), 127.1 (CH), 126.9 (CH), 126.8 (CH), 126.6 (CH), 124.0 (CH), 123.2 (CH), 122.8 (CH), 118.9 (C), 116.2 (CH), 114.7 (CH) ppm.

**EM** (IE<sup>+</sup>, *m/z* (%): 244 (M<sup>+</sup>, 100), 216 (33), 215 (73), 213 (21).

<sup>249</sup> La adición de la disolución acuosa de HCl (20%) se realizó en vitrina con mucho cuidado debido a la peligrosidad que supone la evolución de HCN.

### 5.10. Preparación del 1-trifenilenol (**213**) vía cicloadición [4+2]



Sobre una disolución del triflato **227** (62 mg, 0.16 mmol) y furano (**228**, 20  $\mu\text{L}$ , 0.24 mmol) en THF (2.6 mL) a 0°C se añadió  $\text{NBu}_4\text{F}$  (220  $\mu\text{L}$ , 1M en THF, 0.22 mmol) gota a gota, y la mezcla se agitó a t.a. durante 75 min. Entonces se añadieron  $\text{H}_2\text{O}$  (2 mL) y  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 mL), se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 5 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$  de 1:3 a 1:1), obteniéndose el 1,4-dihidro-1,4-epoxitriphenileno (**229**, 22 mg, 57%) como un sólido amarillo. El compuesto **229** se disolvió en THF (2 mL), se le añadió HCl concentrado (0.4 mL) y se calentó a 85°C. Al cabo de 4 h de reacción se añadieron  $\text{H}_2\text{O}$  (2 mL) y  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 mL), se separaron las fases y las fases orgánicas combinadas se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{AcOEt}/\text{hexano}$  1:2), obteniéndose el 1-trifenilenol (**213**, 22 mg, 100%).

Datos espectroscópicos de **229**:<sup>195</sup>

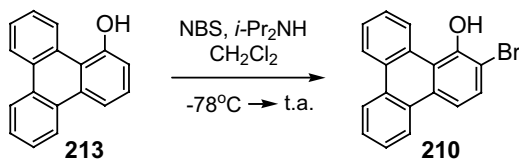
**$^1\text{H}$ -RMN** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.89-8.53 (m, 2H), 7.96-7.89 (m, 2H), 7.67-7.56 (m, 4H), 7.26 (s, 2H), 6.38 (s, 2H) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -RMN** (62.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 146.8 (2C), 143.9 (2CH), 128.7 (2C), 127.1 (2C), 126.7 (2CH), 125.9 (2CH), 123.4 (2CH), 123.1 (2CH), 82.0 (2CH) ppm.

**EM** ( $\text{IE}^+$ ),  $m/z$  (%): 244 ( $\text{M}^+$ , 100), 215 (70).

Datos espectroscópicos de **213**: ver apartado 5.9.

<sup>195</sup> Stringer, M. B.; Wege, D. *Tetrahedron Lett.*, **1980**, 21, 3831.

5.11. Preparación del 2-bromo-1-trifenilenol (**210**)

Sobre una disolución de 1-trifenilenol (**213**, 160 mg, 0.66 mmol) y *i*-Pr<sub>2</sub>NH seca (10 µL, 0.070 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco (8.3 mL) a -78°C, se añadió una disolución de NBS (130 mg, 0.73 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> seco (7.3 mL). Terminada la adición, se dejó subir la temperatura lentamente hasta t.a., manteniendo la agitación durante 8 h. Se vertió la mezcla de reacción sobre H<sub>2</sub>O (15 mL) y se acidificó con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. Se separaron las fases, se extrajo la fase acuosa con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 20 mL) y las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se cromatografió en columna (SiO<sub>2</sub>; Et<sub>2</sub>O/hexano 1:4) obteniéndose el 2-bromo-1-trifenilenol (**210**, 135 mg, 63%) como un sólido blanco (p.f.: 143-145°C).

Datos espectroscópicos de **210**:

**<sup>1</sup>H-RMN** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 9.66-9.61 (m, 1H), 8.54 (d, *J* = 7.8 Hz, 1H), 8.68-8.62 (m, 2H), 8.11 (d, *J* = 9.0 Hz, 1H), 7.70-7.57 (m, 5H), 6.63 (s, OH) ppm.

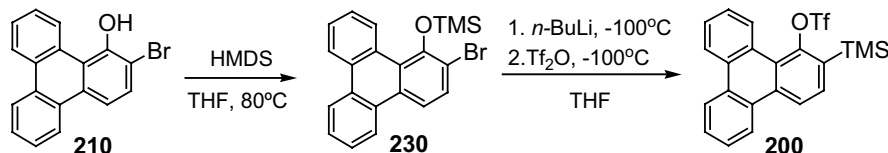
**<sup>13</sup>C-RMN** (62.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 150.2 (C), 132.0 (C), 130.2 (C), 129.3 (CH), 129.1 (CH), 129.0 (2C), 128.9 (C), 127.6 (CH), 127.0 (2CH), 126.9 (CH), 123.6 (CH), 123.2 (CH), 122.7 (CH), 119.5 (C), 116.5 (CH), 110.3 (C) ppm.

**EM** (IE<sup>+</sup>), *m/z* (%): 324 [M<sup>+</sup> (<sup>81</sup>Br), 59], 322 [M<sup>+</sup> (<sup>79</sup>Br), 59], 242 (14), 215 (100), 213 (98).

**EM alta resolución** (IE<sup>+</sup>) para C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>O<sup>79</sup>Br, calculado: 321.9993, encontrado: 321.9991; para C<sub>18</sub>H<sub>11</sub>O<sup>81</sup>Br, calculado: 323.9973, encontrado: 323.9966.

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>), λ<sub>max</sub> (ε): 294 (18060), 284 (21450), 267 (79900), 260 (sh, 64800 mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>) nm.

### 5.12. Preparación del trifluorometanosulfonato de 2-(trimetilsilil)trifenilenilo (**200**)



Se siguió el procedimiento general de preparación de precursores de arinos (procedimiento I), empleando el 2-bromo-1-trifenilenol (**210**, 140 mg, 0.43 mmol) y HMDS (100  $\mu\text{L}$ , 0.47 mmol) en THF seco (1.5 mL), obteniéndose el (2-bromo-1-trifenilenoxi)trimetilsilano (**230**, 100%).

Se continuó con el procedimiento general empleando *n*-BuLi (190  $\mu\text{L}$ , 2.42 M, 0.47 mmol) y  $\text{Tf}_2\text{O}$  (90  $\mu\text{L}$ , 0.52 mmol) en THF seco (2.9 mL). El residuo de reacción se cromatografió en columna ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano 7:3), obteniéndose el trifluorometanosulfonato de 2-(trimetilsilil)trifenilenilo (**200**, 100 mg, 52%) como un sólido blanco (p.f.: 168-170°C).

Datos espectroscópicos del trimetilsililéter **230**:

**$^1\text{H}$ -RMN** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 9.38 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 8.60-8.49 (m, 3H), 8.13 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 7.77 (d,  $J = 8.8$  Hz, 1H), 7.68-7.53 (m, 4H), 0.14 (s, 9H) ppm.

**EM** ( $\text{IE}^+$ ),  $m/z$  (%): 396 [ $\text{M}^+$  ( $^{81}\text{Br}$ ), 19], 394 [ $\text{M}^+$  ( $^{79}\text{Br}$ ), 16], 381 (6), 379 (6), 300 (100), 285 (68), 242 (29).

Datos espectroscópicos de **200**:

**$^1\text{H}$ -RMN** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.77 (d,  $J = 8.2$  Hz, 1H), 8.60-8.52 (m, 4H), 7.76-7.56 (m, 5H), 0.55 (s, 9 H) ppm.

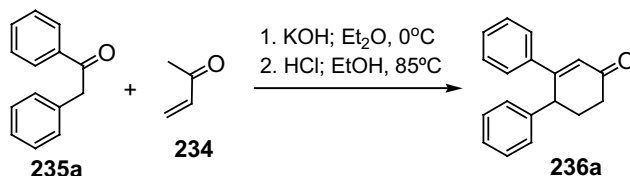
**$^{13}\text{C}$ -RMN** (62.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 149.9 (C), 134.4 (C), 134.0 (C), 133.1 (CH), 130.6 (C), 130.4 (C), 128.8 (CH), 128.3 (C), 128.2 (CH), 128.0 (CH), 127.7 (CH), 126.8 (C), 126.6 (CH), 124.2 (C), 123.6 (CH), 123.4 (CH), 123.3 (CH), 122.2 (CH), 118.3 (c,  $J = 321$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 0.4 (3 $\text{CH}_3$ , TMS) ppm.

**EM** ( $\text{IE}^+$ ),  $m/z$  (%): 448 ( $\text{M}^+$ , 75), 433 (49), 313 (100), 298 (98), 224 (70).

**EM alta resolución** ( $\text{IE}^+$ ) para  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_3\text{F}_3\text{SiS}$ , calculado: 448.0776, encontrado: 448.0776.

**UV/Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 284 (12400), 267 (18000), 260 (15260  $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ) nm.

### 5.13. Preparación de la 3,4-difenil-2-ciclohexenona (**236a**)<sup>198</sup>



Sobre una disolución de bencil fenilcetona (**235a**, 7.85 g, 40.0 mmol) en Et<sub>2</sub>O seco (120 mL) a 0°C se añadió metilvinilcetona (**234**, 3.3 mL, 40.0 mmol). A continuación, se añadió una disolución de KOH (690 mg, 10.5 mmol) en EtOH seco (6 mL) observándose la formación de una suspensión blanca. La suspensión se agitó bajo atmósfera de argón durante 1 h a 0°C, se vertió sobre una mezcla de hielo y una disolución acuosa de HCl (5%, 14 mL) y se filtró a vacío obteniéndose un sólido blanco. Este sólido se lavó con H<sub>2</sub>O (3 × 10 mL) y se secó a vacío en un desecador conteniendo H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado como agente desecante. Las fases orgánica y acuosa de las aguas madres se separaron y la fase orgánica se lavó con H<sub>2</sub>O (2 × 100 mL) y con una disolución saturada de NaCl (100 mL). La fase orgánica se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtró y se concentró bajo presión reducida dando lugar a un residuo anaranjado. El sólido blanco y el residuo anaranjado se suspendieron en EtOH seco (120 mL), se añadió HCl concentrado (8 mL) y la mezcla se sometió a reflujo durante 2 h. La disolución resultante se vertió sobre H<sub>2</sub>O fría (50 mL) y la fase acuosa se extrajo con Et<sub>2</sub>O (3 × 100 mL). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con H<sub>2</sub>O (150 mL) y con una disolución saturada de NaCl (150 mL). A continuación, se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó por recristalización en MeOH, obteniéndose la 3,4-difenil-2-ciclohexenona (**236a**, 6.12 g, 62 %) como un sólido amarillo pálido.

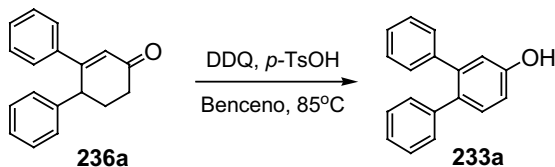
Datos espectroscópicos de **236a**:

**<sup>1</sup>H-RMN** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.52-7.28 (m, 10 H), 6.75 (s, 1H), 4.36-4.34 (m, 1H), 2.64-2.21 (m, 4H) ppm.

**EM** (IE<sup>+</sup>), *m/z* (%): 248 (M<sup>+</sup>, 100), 220 (92), 206 (40), 192 (90).

<sup>198</sup> Kawamoto, A.; Harada, N.; Uda, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1980**, 53, 3279.

#### 5.14. Preparación del 1,1':2',1''-terfenil-4'-ol (**233a**)<sup>198</sup>



Una suspensión de la 3,4-difenil-2-ciclohexenona (**236a**, 124 mg, 0.50 mmol), DDQ (139 mg, 0.61 mmol) y *p*-TsOH (19 mg, 0.10 mmol) en benceno seco (12 mL) se sometió a reflujo durante 4 h bajo atmósfera de argón. La mezcla de reacción se vertió sobre H<sub>2</sub>O fría (10 mL) y la fase acuosa se extrajo con Et<sub>2</sub>O (3 × 15 mL). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con H<sub>2</sub>O (2 × 50 mL) y con una disolución acuosa saturada de NaCl (50 mL), se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo obtenido se purificó por destilación en horno de bolas (175-200°C, 0.7 torr) obteniéndose el 1,1':2',1''-terfenil-4'-ol (**233a**, 66 mg, 54%) como un aceite viscoso amarillo que solidificó al enfriar (p.f.: 45-50 °C; bibl.: 48-51°C<sup>198</sup>).

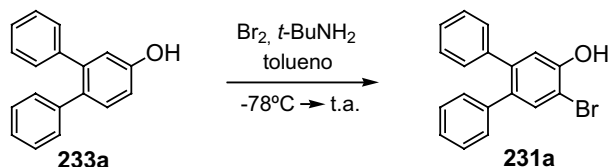
Datos espectroscópicos de **233a**:

<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.33 (dd, *J* = 6.8, 2.1 Hz, 1H), 7.29-7.08 (m, 10H), 6.93-6.89 (m, 2H), 4.87 (s, 1H) ppm.

EM (IE<sup>+</sup>), *m/z* (%): 246 (M<sup>+</sup>, 100), 231 (25), 227 (26), 215 (17).

<sup>198</sup> Kawamoto, A.; Harada, N.; Uda, H. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1980**, 53, 3279.



5.15. Preparación del 5'-bromo-1,1':2',1''-terfenil-4'-ol (**231a**)

Sobre una disolución de *t*-BuNH<sub>2</sub> (110 μL, 1.05 mmol) en tolueno (8 mL) a -20°C se añadió gota a gota una disolución de Br<sub>2</sub> (160 μL, 3.12 mmol) en tolueno (1.6 mL). Terminada la adición, se mantuvo la agitación durante 10 min a -20°C y 10 min a t.a. La mezcla resultante se enfrió a -78°C y se añadió, *vía* cánula, una disolución de 1,1':2',1''-terfenil-4'-ol (**233a**, 640 mg, 2.60 mmol) en tolueno (2 mL). Se dejó subir la temperatura lentamente hasta t.a. y se añadió H<sub>2</sub>O (10 mL). Las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 × 20 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se cromatografió en columna (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano 2:3), obteniéndose el 5'-bromo-1,1':2',1''-terfenil-4'-ol (**231a**, 682 mg, 81%) como un sólido blanco (p.f.: 88-90°C).

Datos espectroscópicos de **231a**:

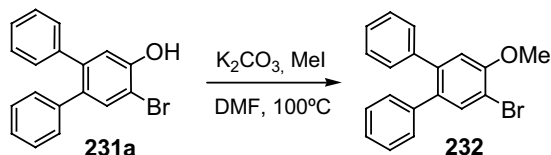
<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.75 (s, 1H), 7.49-7.27 (m, 11H), 5.75 (s, 1H) ppm.

<sup>13</sup>C-RMN (62.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 151.2 (C), 141.6 (C), 140.0 (C), 139.7 (C), 134.5 (C), 133.5 (CH), 129.6 (2CH), 129.5 (2CH), 127.9 (4CH), 126.8 (CH), 126.5 (CH), 117.7 (CH), 109.0 (C) ppm.

EM (IE<sup>+</sup>), *m/z* (%): 326 [M<sup>+</sup> (<sup>81</sup>Br), 73], 324 [M<sup>+</sup> (<sup>79</sup>Br), 77].

EM alta resolución (IE<sup>+</sup>) para C<sub>18</sub>H<sub>13</sub><sup>79</sup>BrO, calculado: 324.0150, encontrado: 324.0143; para C<sub>18</sub>H<sub>13</sub><sup>81</sup>BrO, calculado: 326.0129, encontrado: 326.0133.

### 5.16. Preparación del 5'-bromo-4'-metoxi-1,1':2',1''-terfenilo (**232**)

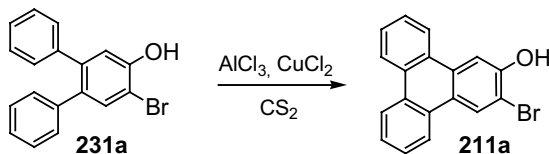


Una suspensión de **231a** (185 mg, 0.57 mmol), MeI (41  $\mu$ L, 0.65 mmol) y  $K_2CO_3$  (50 mg, 0.36 mmol) en DMF (2.5 mL) se sometió a calentamiento durante 2 h. La mezcla de reacción se diluyó con  $Et_2O$  (15 mL) y se lavó con  $H_2O$  ( $7 \times 15$  mL). La fase acuosa se extrajo con  $Et_2O$  ( $2 \times 50$  mL) y las fases orgánicas combinadas se secaron sobre  $Na_2SO_4$  anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna ( $SiO_2$ ;  $CH_2Cl_2$ /hexano 1:3), obteniéndose el 5'-bromo-4'-metoxi-1,1':2',1''-terfenilo (**232**, 177 mg, 92%) como un sólido blanco.

Datos espectroscópicos de **232**:

**$^1H$ -RMN** (250 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 7.62 (s, 1H), 7.22-7.05 (m, 10H), 6.92 (s, 1H), 3.93 (s, 3H) ppm.

**EM** ( $IE^+$ ),  $m/z$  (%): 340 [ $M^+$  ( $^{81}Br$ ), 73], 338 [ $M^+$  ( $^{79}Br$ ), 71], 258 (21), 216 (46), 215 (100).

5.17. Preparación del 3-bromo-2-trifenilenol (**211a**)

Una disolución de 5'-bromo-1,1':2,1''-terfenil-4'-ol (**231a**, 449 mg, 1.38 mmol) en  $\text{CS}_2$  (60 mL) se añadió sobre una suspensión de  $\text{AlCl}_3$  (4.57 g, 34.5 mmol) y  $\text{CuCl}_2$  (4.27 g, 31.7 mmol) en  $\text{CS}_2$  (400 mL) a t.a. Se mantuvo la agitación durante 5 h y después se vertió sobre una disolución acuosa de  $\text{HCl}$  (10%, 200 mL). Las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 150 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtraron y se concentraron a sequedad. El residuo resultante se disolvió en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , se añadió hexano y el precipitado obtenido se filtró obteniéndose el 3-bromo-2-trifenilenol (**211a**, 380 mg, 85%) como un sólido blanco (p.f.: 138-140°C).

Datos espectroscópicos de **211a**:

**$^1\text{H}$ -RMN** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.71 (s, 1H), 8.63-8.50 (m, 2H), 8.49-8.40 (m, 2H), 8.19 (s, 1H), 7.70-7.60 (m, 4H), 5.75 (s, 1H) ppm.

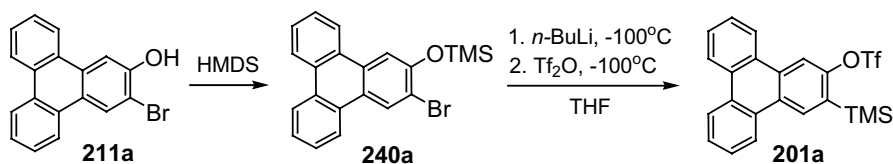
**$^{13}\text{C}$ -RMN** (62.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 151.1 (C), 131.2 (C), 130.1 (C), 129.0 (C), 128.8 (C), 128.7 (C), 127.7 (CH), 127.4 (CH), 127.3 (CH), 127.1 (CH), 126.9 (CH), 123.4 (CH), 123.3 (2 CH), 122.7 (CH), 114.8 (C), 111.4 (C), 109.0 (CH) ppm.

**EM** ( $\text{IE}^+$ ),  $m/z$  (%): 324 [ $\text{M}^+$  ( $^{81}\text{Br}$ ), 93], 322 [ $\text{M}^+$  ( $^{79}\text{Br}$ ), 90].

**EM alta resolución** ( $\text{IE}^+$ ) para  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}^{79}\text{BrO}$ , calculado: 321.9993, encontrado: 321.9989; para  $\text{C}_{18}\text{H}_{11}^{81}\text{BrO}$ , calculado: 323.9973, encontrado: 323.9970.

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 351 (5600), 335 (6000), 290 (sh, 14800), 264 (44000), 256 (sh, 33200  $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ) nm.

### 5.18. Preparación del 2-trifluorometanosulfonato de 3-(trimetilsilil)trifenilenilo (**201a**)



Se siguió el procedimiento general de preparación de precursores de arinos (procedimiento I), empleando el 3-bromo-2-trifenilenol (**211a**, 205 mg, 0.64 mmol) y HMDS (140  $\mu\text{L}$ , 0.66 mmol) en THF seco (2 mL), para obtener el (3-bromo-2-trifenilenoxi)trimetilsilano (**240a**, 100%).

A continuación, se usó *n*-BuLi (270  $\mu\text{L}$ , 2.59 M, 0.70 mmol) y  $\text{Tf}_2\text{O}$  (130  $\mu\text{L}$ , 0.77 mmol) en THF seco (4 mL). El residuo se cromatografió en columna ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano 1:2), obteniéndose el 2-trifluorometanosulfonato de 3-(trimetilsilil)trifenilenilo (**201a**, 182 mg, 64%) como un sólido blanco (p.f.: 133-135°C).

Datos espectroscópicos del trimetilsililéter **240a**:

**$^1\text{H}$ -RMN** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.80 (s, 1H), 8.64-8.43 (m, 4H), 8.06 (s, 1H), 7.67-7.61 (m, 4H), 0.43 (s, 9H) ppm.

**EM** ( $\text{IE}^+$ ),  $m/z$  (%): 396 [ $\text{M}^+$  ( $^{81}\text{Br}$ ), 100], 394 [ $\text{M}^+$  ( $^{79}\text{Br}$ ), 91], 324 (13), 322 (13), 299 (84), 213 (91), 139 (55).

Datos espectroscópicos del triflato **201a**:

**$^1\text{H}$ -RMN** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.81 (s, 1H), 8.68-8.60 (m, 3H), 8.56 (s, 1H), 8.49 (d,  $J$  = 9.4 Hz, 1H), 7.74-7.69 (m, 4H), 0.53 (s, 9H) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -RMN** (62.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 154.3 (C), 132.3 (C), 131.9 (CH), 131.1 (C), 130.4 (C), 129.9 (C), 128.7 (C), 128.5 (C), 128.4 (CH), 128.3 (C), 127.8 (CH), 127.6 (2 CH), 127.2 (CH), 123.5 (CH), 123.4 (CH), 123.3 (CH), 118.6 (c,  $J$  = 321 Hz,  $\text{CF}_3$ ), 113.4 (CH), -0.6 (3CH<sub>3</sub>, TMS) ppm.

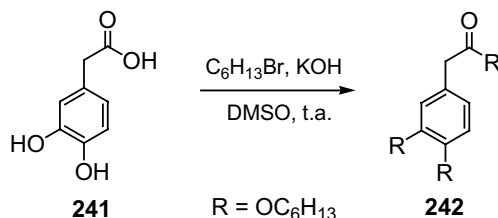
**EM** ( $\text{IE}^+$ ),  $m/z$  (%): 448 ( $\text{M}^+$ , 83), 433 (65).

**EM alta resolución** ( $IE^+$ ) para  $C_{22}H_{19}F_3O_3SSi$ , calculado: 448.0776, encontrado: 448.0774.

**IR** (KBr): 1212, 1144, 921, 840, 752  $cm^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $CH_2Cl_2$ ),  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ): 308 (11900), 287 (22700), 262 (69200), 255 (sh, 49000  $mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$ ) nm.

### 5.19. Preparación del 3,4-bis(hexiloxi)fenilacetato de hexilo (**242**)



Una suspensión de KOH pulverizado (600 mg, 10.7 mmol), ácido 3,4-dihidroxifenilacético (**241**, 200 mg, 1.19 mmol) y 1-bromohexano (1.0 mL, 7.14 mmol) en DMSO (12 mL), se agitó a t.a. durante 105 min. La mezcla de reacción se vertió sobre H<sub>2</sub>O (20 mL), se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 20 mL). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con H<sub>2</sub>O (4 x 20 mL), se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron a sequedad. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano 1:2), aislándose el 3,4-bis(hexiloxi)fenilacetato de hexilo (**242**, 415 mg, 83%) como un aceite incoloro.

Datos espectroscópicos de **242**:

**<sup>1</sup>H-RMN** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 6.85-6.74 (m, 3H), 4.07 (t,  $J$  = 6.7 Hz, 2H), 3.98 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 2H), 3.97 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 2H), 3.52 (s, 2H), 1.87-1.73 (m, 4H), 1.68-1.54 (m, 2H), 1.53-1.40 (m, 4H), 1.38-1.22 (m, 14H), 0.90 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 9H) ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN** (62.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 171.9 (C), 149.1 (C), 148.2 (C), 126.7 (C), 121.4 (CH), 114.8 (CH), 113.8 (CH), 69.3 (CH<sub>2</sub>), 69.1 (CH<sub>2</sub>), 64.9 (CH<sub>2</sub>), 41.0 (CH<sub>2</sub>), 31.6 (3CH<sub>2</sub>), 31.4 (CH<sub>2</sub>), 29.2 (CH<sub>2</sub>), 28.5 (CH<sub>2</sub>), 25.7 (2CH<sub>2</sub>), 25.5 (CH<sub>2</sub>), 22.5 (CH<sub>2</sub>), 22.60 (CH<sub>2</sub>), 22.63 (CH<sub>2</sub>), 14.04 (CH<sub>3</sub>), 13.95 (CH<sub>3</sub>), 13.9 (CH<sub>3</sub>) ppm.

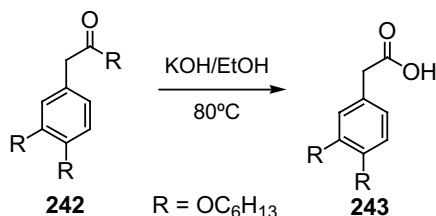
**EM** (IE<sup>+</sup>),  $m/z$  (%): 420 (M<sup>+</sup>, 14), 336 (6), 252 (36), 168 (35), 123 (100).

**EM alta resolución** (IE<sup>+</sup>) para C<sub>26</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub>, calculado: 420.3240, encontrado: 420.3248.

**Análisis elemental** (%) para C<sub>26</sub>H<sub>44</sub>O<sub>4</sub>, calculado: C (74.24), H (10.54), O (15.21); encontrado: C (73.93), H (10.59), O (15.48).

**IR** (CsI): 2955, 2931, 2871, 2860, 1737 cm<sup>-1</sup>.

### 5.20. Preparación del ácido 3,4-bis(hexiloxi)fenilacético (**243**)



Se añadió una disolución etanólica de KOH (10%, 9 mL, 16.1 mmol) sobre una disolución del 3,4-bis(hexiloxi)fenilacetato de hexilo (**242**, 509 mg, 1.21 mmol) en EtOH (35 mL) y la mezcla se sometió a reflujo durante 10 min. Una vez alcanzada t.a. se eliminó el disolvente bajo presión reducida y el sólido obtenido se redisolvió en H<sub>2</sub>O (15 mL). La disolución acuosa se enfrió a 0°C en un baño de hielo y se acidificó con HCl concentrado. Se mantuvo la agitación a 0°C durante 1 h observándose la precipitación de un sólido, el cual se aisló por filtración a vacío como una primera fracción mayoritaria. Las aguas madres se extrajeron con Et<sub>2</sub>O (3 x 15 mL), y las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida, aislándose una segunda fracción del sólido. El sólido blanco obtenido se identificó como el ácido 3,4-bis(hexiloxi)fenilacético (**243**, 406 mg, 100%; p.f.: 48-50°C).

Datos espectroscópicos de **243**:

**<sup>1</sup>H-RMN** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 6.86-6.78 (m, 3H), 3.99 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 4H), 3.57 (s, 2H), 1.84-1.77 (m, 4H), 1.48-1.35 (m, 12H), 0.92 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 6H) ppm.

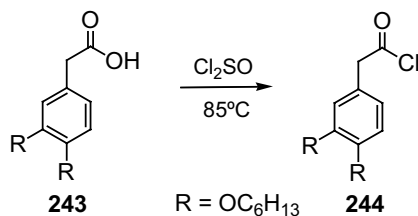
**<sup>13</sup>C-RMN** (62.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 178.2 (C), 148.9 (C), 148.2 (C), 125.6 (C), 121.5 (CH), 114.8 (CH), 113.6 (CH), 69.04 (CH<sub>2</sub>), 68.99 (CH<sub>2</sub>), 40.5 (CH<sub>2</sub>), 31.4 (2CH<sub>2</sub>), 29.1 (2CH<sub>2</sub>), 25.5 (2CH<sub>2</sub>), 22.4 (2CH<sub>2</sub>), 13.8 (2CH<sub>3</sub>) ppm.

**EM** (IE<sup>+</sup>),  $m/z$  (%): 336 (M<sup>+</sup>, 10), 252 (5), 168 (100), 123 (55).

**EM alta resolución** (IE<sup>+</sup>) para C<sub>20</sub>H<sub>32</sub>O<sub>4</sub>, calculado: 336.2301, encontrado: 336.2293.

**IR** (KBr): 3412, 2954, 2927, 2870, 2857, 1707 cm<sup>-1</sup>.

### 5.21. Preparación del cloruro de 3,4-bis(hexiloxi)fenilacetilo (**244**)



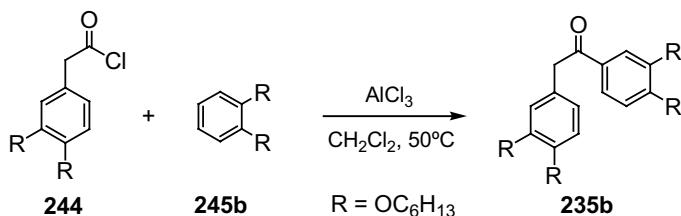
Una mezcla de ácido 3,4-bis(hexiloxi)fenilacético (**243**, 219 mg, 0.65 mmol) y Cl<sub>2</sub>SO (1 mL, 13.8 mmol) se sometió a reflujo durante 30 min. A continuación se eliminó el exceso de Cl<sub>2</sub>SO bajo presión reducida. La formación cuantitativa del cloruro de 3,4-bis(hexiloxi)fenilacetilo (**244**, 100%) se comprobó por <sup>1</sup>H-RMN y se empleó en la siguiente reacción sin purificación adicional.

Datos espectroscópicos de **244**:

<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 6.84 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 6.78 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 6.76 (s, 1H), 4.05 (s, 2H), 3.98 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H), 1.84-1.75 (m, 4H), 1.49- 1.33 (m, 12H), 0.90 (t, *J* = 6.6 Hz, 6H) ppm.



## 5.22. Preparación de la 1,2-bis[3,4-bis(hexiloxi)fenil]etanona (**235b**)



Sobre una disolución del cloruro de ácido **244** (230 mg, 0.65 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco (3.2 mL) se añadió 1,2-bis(hexiloxi)benceno (**245b**, 0.22 mL, 0.72 mmol) y se enfrió a  $0^\circ\text{C}$ . A continuación se añadió  $\text{AlCl}_3$  (217 mg, 1.63 mmol) y la mezcla resultante se sometió a reflujo durante 3 h. Se añadió cuidadosamente una disolución acuosa de HCl (10%, 3 mL), las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 5 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtraron y se concentraron a sequedad, obteniéndose un sólido rosáceo que se purificó por recristalización de MeOH, y que se identificó como la 1,2-bis[3,4-bis(hexiloxi)fenil]etanona (**235b**, 303 mg, 78%; p.f.:  $88-91^\circ\text{C}$ ).

Datos espectroscópicos de **235b**:

**$^1\text{H}$ -RMN** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7.61 (dd,  $J = 8.3, 1.8$  Hz, 1H), 7.53 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 6.84 (d,  $J = 8.3$  Hz, 1H), 6.79-6.74 (m, 3H), 4.13 (s, 2H), 4.04 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H), 4.01 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H), 3.95 (t,  $J = 6.6$  Hz, 4H), 1.86-1.72 (m, 8H), 1.57-1.31 (m, 24H), 0.90 (t,  $J = 6.6$  Hz, 6H), 0.89 (t,  $J = 6.6$  Hz, 6H) ppm.

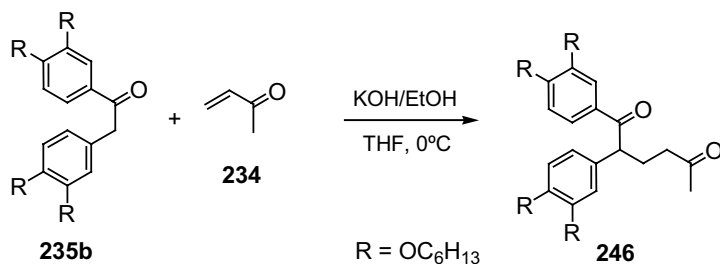
**$^{13}\text{C}$ -RMN** (62.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 196.6 (C), 153.4 (C), 149.2 (C), 148.8 (C), 147.9 (C), 129.4 (C), 127.7 (C), 123.3 (CH), 121.5 (CH), 114.9 (CH), 114.0 (CH), 112.8 (CH), 111.4 (CH), 69.3 ( $\text{CH}_2$ ), 69.14 ( $\text{CH}_2$ ), 69.09 ( $\text{CH}_2$ ), 68.9 ( $\text{CH}_2$ ), 44.8 ( $\text{CH}_2$ ), 31.6 ( $2\text{CH}_2$ ), 31.51 ( $\text{CH}_2$ ), 31.48 ( $\text{CH}_2$ ), 29.2 ( $2\text{CH}_2$ ), 29.0 ( $\text{CH}_2$ ), 28.9 ( $\text{CH}_2$ ), 25.7 ( $2\text{CH}_2$ ), 25.62 ( $\text{CH}_2$ ), 25.58 ( $\text{CH}_2$ ), 22.6 ( $4\text{CH}_2$ ), 14.0 ( $4\text{CH}_3$ ) ppm.

**EM** ( $\text{IE}^+$ ),  $m/z$  (%): 596 ( $\text{M}^+$ , 1), 305 (100), 221 (38), 137 (55).

**EM alta resolución** ( $\text{IE}^+$ ) para  $\text{C}_{38}\text{H}_{60}\text{O}_5$ , calculado: 596.4441, encontrado: 596.4432.

**IR** (KBr): 2954, 2927, 2858,  $1680\text{ cm}^{-1}$ .

### 5.23. Preparación de la 1,2-bis[3,4-bis(hexiloxi)fenil]hexano-1,5-diona (**246**)



Sobre una mezcla de la desoxibenzoína **235b** (268 mg, 0.45 mmol) y metilvinilcetona (**234**, 38  $\mu\text{L}$ , 0.45 mmol) en THF seco (4 mL) a 0°C se añadió una disolución etanólica de KOH (10%, 1 mL, 1.79 mmol). Después de 30 min, la mezcla resultante se diluyó con Et<sub>2</sub>O (5 mL) y se vertió sobre una disolución acuosa de HCl (10%, 10 mL). Las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con Et<sub>2</sub>O (3 x 10 mL). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con H<sub>2</sub>O (2 x 10 mL), se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron a sequedad. El residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano 2:1; luego AcOEt) recuperándose **234b** (40 mg, 15%) y obteniéndose la 1,2-bis[3,4-bis(hexiloxi)fenil]hexano-1,5-diona [**246**, 217 mg, 72% (85% rectificado)] como un sólido blanco.

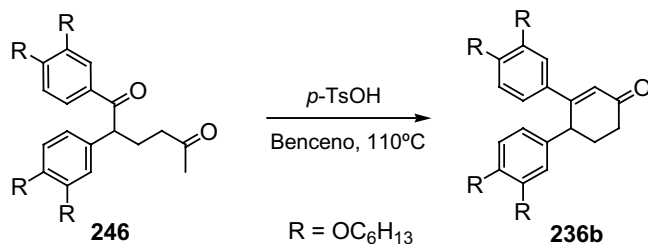
#### Datos espectroscópicos de **246**:

**<sup>1</sup>H-RMN** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 7.56 (dd,  $J = 8.4, 1.8$  Hz, 1H), 7.51 (d,  $J = 1.8$  Hz, 1H), 6.78 (d,  $J = 6.6$  Hz, 2H), 6.76 (s, 2H), 4.49 (t,  $J = 7.0$  Hz, 1H), 4.02-3.89 (m, 8H), 2.43-2.28 (m, 3H), 2.13-1.97 (m, 1H), 2.07 (s, 3H), 2.05-1.71 (m, 8H), 1.44-1.32 (m, 24H), 0.92-0.88 (m, 12H) ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN** (62.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 208.4 (C), 198.1 (C), 153.2 (C), 149.3 (C), 148.6 (C), 148.2 (C), 132.0 (C), 129.4 (C), 123.2 (CH), 120.6 (CH), 113.9 (CH), 113.4 (CH), 113.0 (CH), 111.4 (CH), 69.1 (CH<sub>2</sub>), 69.04 (CH<sub>2</sub>), 68.97 (CH<sub>2</sub>), 68.8 (CH<sub>2</sub>), 51.1 (CH), 40.9 (CH<sub>2</sub>), 31.5 (CH<sub>2</sub>), 31.44 (CH<sub>2</sub>), 31.42 (CH<sub>2</sub>), 31.4 (CH<sub>2</sub>), 29.8 (CH<sub>3</sub>), 29.2 (2CH<sub>2</sub>), 29.0 (CH<sub>2</sub>), 28.8 (CH<sub>2</sub>), 27.6 (CH<sub>2</sub>), 25.6 (2CH<sub>2</sub>), 25.54 (CH<sub>2</sub>), 25.47 (CH<sub>2</sub>), 22.46 (3CH<sub>2</sub>), 22.43 (CH<sub>2</sub>), 13.9 (4CH<sub>3</sub>) ppm.

**EM** (IE<sup>+</sup>,  $m/z$  (%): 666 (M<sup>+</sup>, 3), 361 (19), 305 (100), 221 (19), 137 (15).

### 5.24. Preparación de la 3,4-bis[3,4-bis(hexiloxi)fenil]-2-ciclohexenona (**236b**)



En un matraz provisto de un colector Dean-Stark y refrigerante se disolvió el compuesto **246** (164 mg, 0.25 mmol) y *p*-TsOH (10 mg, 58  $\mu$ mol) en benceno seco (25 mL). La mezcla se sometió a reflujo durante 7 h. A continuación la disolución resultante se vertió sobre una disolución acuosa de HCl (10%, 15 mL), las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con Et<sub>2</sub>O (3 x 20 mL). Las fases orgánicas combinadas se concentraron a sequedad, el residuo se redisolvió en Et<sub>2</sub>O (10 mL) y se lavó con H<sub>2</sub>O (1 x 10 mL) y una disolución acuosa saturada de NaCl (1 x 10 mL). La fase orgánica se secó sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; hexano; Et<sub>2</sub>O/hexano de 1:3 a 1:1), aislándose sustancia de partida (**246**, 26 mg, 16%) y obteniéndose la 3,4-bis[3,4-bis(hexiloxi)fenil]-2-ciclohexenona [**236b**, 116 mg, 64% (77% rectificado)] como un sólido blanco.

Datos espectroscópicos de **236b**:

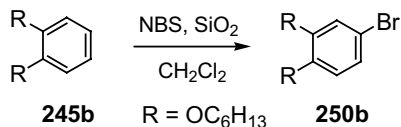
**<sup>1</sup>H-RMN** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 7.62-7.57 (m, 3H), 6.88 (s, 2H), 6.86 (d,  $J$  = 7.7 Hz, 1H), 6.50 (s, 1H), 4.67 (dd,  $J$  = 10.0, 7.6 Hz, 1H), 4.09-3.98 (m, 6H), 3.81 (dt,  $J$  = 6.6, 2.1 Hz, 2H), 2.76-2.60 (m, 2H), 2.55-2.42 (m, 2H), 1.92-1.61 (m, 8H), 1.55-1.22 (m, 24H), 0.98-0.82 (m, 12H) ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 200.5 (C), 153.5 (C), 149.0 (C), 148.1 (C), 147.9 (C), 131.9 (C), 129.7 (C), 127.3 (C), 123.2 (CH), 113.9 (CH), 113.0 (2CH), 111.5 (2CH), 110.7 (CH), 69.8 (CH<sub>2</sub>), 69.3 (CH<sub>2</sub>), 69.2 (CH<sub>2</sub>), 69.0 (CH<sub>2</sub>), 45.2 (CH), 31.6 (CH<sub>2</sub>), 31.5 (3CH<sub>2</sub>), 29.7 (CH<sub>2</sub>), 29.42 (CH<sub>2</sub>), 29.35 (CH<sub>2</sub>), 29.2 (CH<sub>2</sub>), 29.1 (CH<sub>2</sub>), 29.0 (CH<sub>2</sub>), 27.5 (CH<sub>2</sub>), 25.7 (CH<sub>2</sub>), 25.65 (CH<sub>2</sub>), 25.62 (CH<sub>2</sub>), 22.6 (4CH<sub>2</sub>), 14.0 (4CH<sub>3</sub>) ppm.

**EM** (IE<sup>+</sup>),  $m/z$  (%): 648 (M<sup>+</sup>, 1), 343 (100), 305 (37).

**EM alta resolución** (IE<sup>+</sup>) para C<sub>42</sub>H<sub>64</sub>O<sub>5</sub>, calculado: 648.4597, encontrado: 648.4609.

**IR** (KBr): 2954, 2927, 2858, 1677  $\text{cm}^{-1}$ .

5.25. Preparación del 4-bromo-1,2-bis(hexiloxi)benceno (**250b**)

Se siguió el procedimiento general de bromación de 1,2-bis(alcoxi)bencenos anteriormente descrito (procedimiento IV), empleando 1,2-bis(hexiloxi)benceno (**245b**, 4.99 g, 17.9 mmol), SiO<sub>2</sub> (9.00 g) y NBS (3.36 g, 18.9 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (180 mL). El residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano 1:1) aislándose el 4-bromo-1,2-bis(hexiloxi)benceno (**250b**, 6.39 g, 100%) como un aceite incoloro.

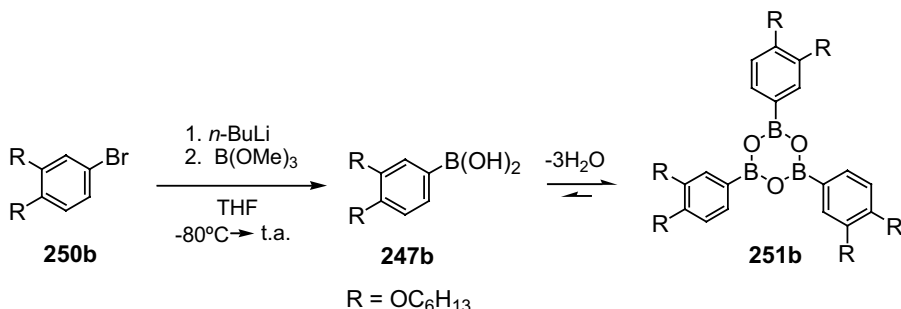
Datos espectroscópicos de **250b**.<sup>203</sup>

**<sup>1</sup>H-RMN** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 6.99 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 1H), 6.97 (s, 1H), 6.73 (d,  $J$  = 9.0 Hz, 1H), 3.98-3.92 (m, 4H), 1.84-1.74 (m, 4H), 1.48-1.27 (m, 12H), 0.93-0.87 (m, 6H) ppm.

**EM** (IE<sup>+</sup>,  $m/z$  (%): 358 [M<sup>+</sup> (<sup>81</sup>Br), 18], 356 [M<sup>+</sup> (<sup>79</sup>Br), 18], 274 (8), 272 (8), 190 (100), 188 (99), 110 (22).

<sup>203</sup> Meier, H.; Rose, B. *J. Prakt. Chem.*, **1998**, 340, 536.

### 5.26. Preparación de la tris[3,4-bis(hexiloxi)fenil]boroxina (**251b**)

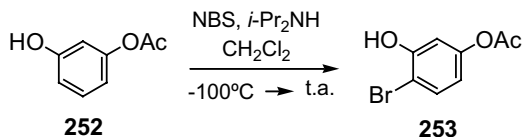


Sobre una disolución de 4-bromo-1,2-bis(hexiloxi)benceno (**250b**, 6.39 g, 17.9 mmol) en THF seco (90 mL) a  $-80^\circ\text{C}$ , se añadió *n*-BuLi (8.2 mL, 2.40 M, 19.7 mmol) gota a gota. La mezcla de reacción se agitó durante 1 h a  $-80^\circ\text{C}$ . Entonces se añadió B(OMe)<sub>3</sub> (10.1 mL, 90.5 mmol) y se dejó alcanzar t.a. lentamente durante toda la noche. A continuación se añadió una disolución acuosa de HCl (10%, 100 mL), la agitación se mantuvo durante 30 min adicionales y se separaron las fases. La fase acuosa se extrajo con AcOEt (3 x 100 mL) y las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron a sequedad, obteniéndose un sólido amarillo pálido. Este sólido se lavó con hexano (100 mL), aislándose una mezcla del ácido borónico **247b** y la boroxina correspondiente [**251b**, (ArBO)<sub>3</sub>]. El calentamiento de esta mezcla a  $50^\circ\text{C}$  bajo presión reducida durante 18 h completó la deshidratación del ácido borónico, aislándose la boroxina derivada del ácido 3,4-bis(hexiloxi)-1-fenilborónico (**251b**, 3.98 g, 73 %) como un sólido blanco (p.f.:  $118\text{--}120^\circ\text{C}$ ).

Datos espectroscópicos de **251b**:<sup>203</sup>

**<sup>1</sup>H-RMN** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 7.82 (d,  $J = 8.1$  Hz, 3H), 7.70 (s, 3H), 7.00 (d,  $J = 8.1$  Hz, 3H), 4.17-4.07 (m, 12H), 1.91-1.83 (m, 12H), 1.55-1.37 (m, 36H), 0.96-0.93 (m, 18H) ppm.

<sup>203</sup> Meier, H.; Rose, B. *J. Prakt. Chem.*, **1998**, 340, 536.

5.27. Preparación del acetato de 4-bromo-3-hidroxifenilo (**253**)

Sobre una disolución de monoacetato de resorcinol (**252**, 4.49 g, 29.5 mmol) y *i*-Pr<sub>2</sub>NH (410 µL, 2.95 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (210 mL) se añadió NBS (6.05 g, 34.0 mmol) a -100°C y se dejó aumentar lentamente la temperatura hasta t.a. Después de 14 h de reacción, se añadió una disolución acuosa de HCl (10%, 150 mL), se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 100 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano, de 1:1 a 3:1), obteniéndose el acetato de 4-bromo-3-hidroxifenilo (**253**, 3.60 g, 53%) como un aceite amarillo.

Datos espectroscópicos de **253**:

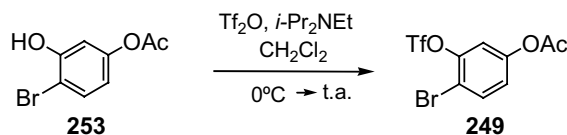
**<sup>1</sup>H-RMN** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.45 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 6.79 (d, *J* = 2.6 Hz, 1H), 6.62 (dd, *J* = 8.7, 2.6 Hz, 1H), 5.61 (s ancho, 1H), 2.29 (s, 3H) ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN** (62.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 169.5 (C), 153.0 (C), 150.7 (C), 132.3 (CH), 114.9 (CH), 109.8 (CH), 106.9 (C), 21.0 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**EM** (IE<sup>+</sup>), *m/z* (%): 232 [M<sup>+</sup> (<sup>81</sup>Br), 11], 230 [M<sup>+</sup> (<sup>79</sup>Br), 11], 190 (98), 188 (100).

**EM alta resolución** (IE<sup>+</sup>) para C<sub>8</sub>H<sub>7</sub><sup>79</sup>BrO<sub>3</sub>, calculado: 229.9579, encontrado: 229.9584; para C<sub>8</sub>H<sub>7</sub><sup>81</sup>BrO<sub>3</sub>, calculado: 231.9558, encontrado: 231.9565.

### 5.28. Preparación del 1-trifluorometanosulfonato de 5-acetoxi-2-bromofenilo (**249**)



Sobre una disolución de acetato de 4-bromo-3-hidroxifenilo (**253**, 1.35 g, 5.84 mmol) y *i*-Pr<sub>2</sub>NEt (1.17 mL, 6.71 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (11 mL) a 0°C se añadió Tf<sub>2</sub>O (2.25 mL, 13.4 mmol) gota a gota. Terminada la adición la mezcla de reacción se agitó a t.a. durante 80 min. A continuación se añadió lentamente una disolución acuosa de NaHCO<sub>3</sub> (5%, 10 mL) a 0°C. La fase acuosa se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 15 mL) y las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano 1:1) obteniéndose el 1-trifluorometanosulfonato de 5-acetoxi-2-bromofenilo (**249**, 1.95 g, 92%) como un aceite amarillo.

Datos espectroscópicos de **249**:

**<sup>1</sup>H-RMN** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.68 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H), 7.20 (d, *J* = 2.5 Hz, 1H), 7.08 (dd, *J* = 8.8, 2.5 Hz, 1H), 2.32 (s, 3H) ppm.

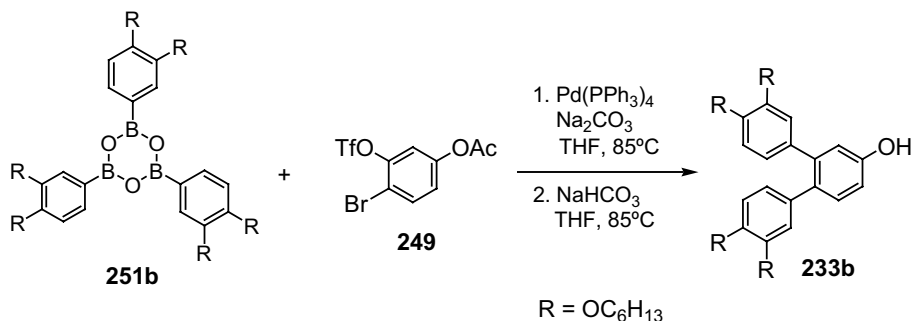
**<sup>13</sup>C-RMN** (62.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 168.4 (C), 150.3 (C), 146.8 (C), 134.2 (CH), 122.9 (CH), 118.6 (c, *J* = 321 Hz, CF<sub>3</sub>), 117.0 (CH), 112.5 (C), 21.0 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**EM** (IE<sup>+</sup>), *m/z* (%): 364 [M<sup>+</sup> (<sup>81</sup>Br), 12], 362 [M<sup>+</sup> (<sup>79</sup>Br), 9], 322 (99), 320 (100), 256 (11), 189 (11).

**EM alta resolución** (IE<sup>+</sup>) para C<sub>9</sub>H<sub>6</sub><sup>79</sup>BrF<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S, calculado: 361.9071, encontrado: 361.9084; para C<sub>9</sub>H<sub>6</sub><sup>81</sup>BrF<sub>3</sub>O<sub>5</sub>S, calculado: 363.9051, encontrado: 363.9059.



### 5.29. Preparación del 3,3'',4,4''-tetrakis(hexiloxi)-1,1':2',1''-terfenil-4'-ol (**233b**)



Sobre una mezcla del triflato **249** (3.51 g, 9.67 mmol),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (1.12 g, 0.97 mmol) y la boroxina **251b** (11.5 g, 12.6 mmol) en THF seco (65 mL), se añadió una disolución acuosa de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2%, 200 mL). La reacción se sometió a reflujo durante 48 h y una vez alcanzada t.a. se separaron las fases y la fase acuosa se acidificó añadiendo cuidadosamente una disolución acuosa de HCl (10%). La fase acuosa se extrajo con  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 150 mL) y las fases orgánicas combinadas se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida.

El residuo obtenido se disolvió en THF (150 mL), se añadió una mezcla de una disolución acuosa saturada de  $\text{NaHCO}_3$  y MeOH (1:1, 150 mL) y se calentó a reflujo durante 12 h. Las fases se separaron, la fase acuosa se acidificó cuidadosamente hasta pH 1 con una disolución acuosa de HCl (10%) y se extrajo con AcOEt (3 x 100 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtraron y se concentraron a sequedad. El residuo se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ; AcOEt/hexano 1:4), aislándose el 3,3'',4,4''-tetrakis(hexiloxi)-1,1':2',1''-terfenil-4'-ol (**233b**, 5.31 g, 85%) como un aceite amarillo viscoso.

Datos espectroscópicos de **233b**:

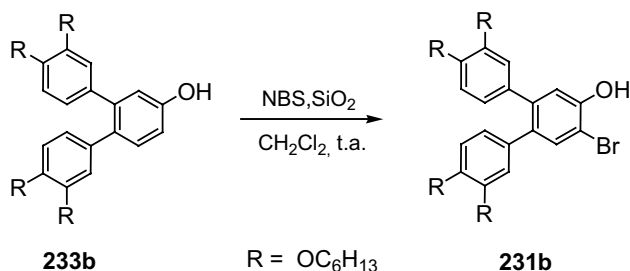
$^1\text{H}$ -RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7.17 (m, 1H), 6.75 (d,  $J = 8.4$  Hz, 1H), 6.73 (s, 1H), 6.68-6.57 (m, 4H), 6.50 (s, 1H), 6.48 (s, 1H), 5.80 (s ancho, 1H), 3.86 (t,  $J = 6.7$  Hz, 4H), 3.63-3.56 (m, 4H), 1.73-1.63 (m, 4H), 1.56-1.48 (m, 4H), 1.39-1.16 (m, 24H), 0.83-0.78 (m, 12H) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -RMN** (62.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 155.0 (C), 148.1 (2C), 147.6 (C), 147.4 (C), 141.4 (C), 134.3 (2C), 132.6 (C), 131.5 (CH), 121.9 (2CH), 117.0 (CH), 116.0 (CH), 115.7 (CH), 114.1 (CH), 113.2 (2CH), 69.3 ( $\text{CH}_2$ ), 69.2 ( $\text{CH}_2$ ), 69.0 (2 $\text{CH}_2$ ), 31.6 (2 $\text{CH}_2$ ), 31.5 (2 $\text{CH}_2$ ), 29.22 ( $\text{CH}_2$ ), 29.20 ( $\text{CH}_2$ ), 29.0 ( $\text{CH}_2$ ), 28.9 ( $\text{CH}_2$ ), 25.7 (2 $\text{CH}_2$ ), 25.6 (2 $\text{CH}_2$ ), 22.6 (4 $\text{CH}_2$ ), 14.0 (4 $\text{CH}_3$ ) ppm.

**EM** ( $\text{IE}^+$ ),  $m/z$  (%): 646 ( $\text{M}^+$ , 100), 562 (16), 478 (10), 394 (8), 310 (33).

**EM alta resolución** ( $\text{IE}^+$ ) para  $\text{C}_{42}\text{H}_{62}\text{O}_5$ , calculado: 646.4597, encontrado: 646.4592.

### 5.30. Preparación del 5'-bromo-3,3'',4,4''-tetrakis(hexiloxi)-1,1':2',1''-terfenil-4'-ol (**231b**)



Sobre una disolución de 3,3'',4,4''-tetrakis(hexiloxi)-1,1':2',1''-terfenil-4'-ol (**233b**, 5.27 g, 8.16 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (140 mL) se añadió SiO<sub>2</sub> (4.08 g) y NBS (1.73 g, 9.72 mmol) y la mezcla se agitó vigorosamente a t.a. durante 6 h. La suspensión se filtró y el filtrado se lavó con una disolución acuosa saturada de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (100 mL). La fase acuosa se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (3 x 100 mL) y las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano 2:1), aislándose el 5'-bromo-3,3'',4,4''-tetrakis(hexiloxi)-1,1':2',1''-terfenil-4'-ol (**231b**, 3.77 g, 64%) como un aceite amarillo espeso.

Datos espectroscópicos de **231b**:

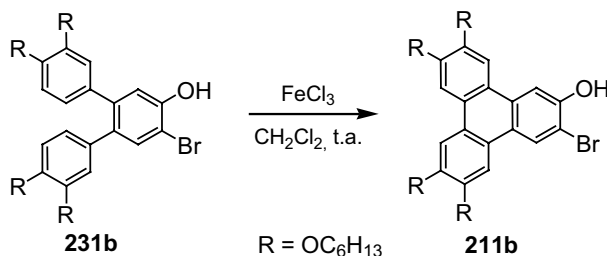
**<sup>1</sup>H-RMN** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 7.50 (s, 1H), 7.06 (s, 1H), 6.76-6.60 (m, 4H), 6.56 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H), 5.66 (s, 1H), 3.94 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 4H), 3.72-3.66 (m, 4H), 1.85-1.74 (m, 4H), 1.69-1.60 (m, 4H), 1.48-1.26 (m, 24H), 0.93-0.88 (m, 12H) ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN** (62.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 151.2 (C), 148.3 (C), 148.1 (2C), 147.9 (C), 141.4 (C), 134.4 (C), 133.3 (CH), 133.1 (C), 132.9 (C), 121.8 (CH), 121.7 (CH), 117.5 (CH), 115.8 (CH), 115.5 (CH), 113.3 (CH), 113.1 (CH), 108.5 (C), 69.15 (2CH<sub>2</sub>), 69.06 (2CH<sub>2</sub>), 31.6 (4CH<sub>2</sub>), 29.2 (2CH<sub>2</sub>), 29.0 (2CH<sub>2</sub>), 25.7 (4CH<sub>2</sub>), 22.6 (4CH<sub>2</sub>), 14.0 (4CH<sub>3</sub>) ppm.

**EM** (IE<sup>+</sup>),  $m/z$  (%): 726 [M<sup>+</sup> (<sup>81</sup>Br), 100], 724 [M<sup>+</sup> (<sup>79</sup>Br), 90], 642 (18), 640 (18), 556 (17), 390 (90), 388 (92), 308 (98), 290 (46).

**EM alta resolución** (IE<sup>+</sup>) para C<sub>42</sub>H<sub>61</sub><sup>79</sup>BrO<sub>5</sub>, calculado: 724.3702, encontrado: 724.3684; para C<sub>42</sub>H<sub>61</sub><sup>81</sup>BrO<sub>5</sub>, calculado: 726.3682, encontrado: 726.3667.

### 5.31. Preparación del 3-bromo-6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-2-trifenilenol (**211b**)



Sobre una suspensión de  $\text{FeCl}_3$  anhidro (1.14 g, 7.10 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (80 mL) se añadió una disolución de 5'-bromo-3,3',4,4'-tetrakis(hexiloxi)-1,1':2,1''-terfenil-4'-ol (**231b**, 1.71 g, 2.37 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (200 mL). La mezcla se agitó vigorosamente a t.a. durante 25 min. A continuación se añadió MeOH (150 mL) y se mantuvo la agitación durante 60 minutos. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano 2:1) obteniéndose un sólido amarillo. El sólido obtenido se lavó con MeOH (50 mL), aislándose el 3-bromo-6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-2-trifenilenol (**211b**, 1.64 g, 96%) como un sólido blanco (p.f.: 127-129°C).

Datos espectroscópicos de **211b**:

**$^1\text{H}$ -RMN** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.49 (s, 1H), 8.00 (s, 1H), 7.80 (s, 1H), 7.76 (s, 2H), 7.74 (s, 1H), 5.71 (s, 1H), 4.25-4.15 (m, 8H), 2.00-1.87 (m, 8H), 1.58-1.56 (m, 8H), 1.40-1.29 (m, 16H), 0.96-0.86 (m, 12H) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -RMN** (62.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 150.1 (C), 149.8 (C), 149.2 (C), 149.1 (C), 149.0 (C), 130.3 (C), 126.5 (CH), 124.42 (C), 124.39 (C), 123.3 (C), 122.5 (2C), 110.1 (C), 108.5 (CH), 107.1 (CH), 106.8 (CH), 106.6 (CH), 106.2 (CH), 69.7 ( $\text{CH}_2$ ), 69.6 ( $\text{CH}_2$ ), 69.3 ( $\text{CH}_2$ ), 69.2 ( $\text{CH}_2$ ), 31.7 (4 $\text{CH}_2$ ), 29.7 ( $\text{CH}_2$ ), 29.32 (2 $\text{CH}_2$ ), 29.26 ( $\text{CH}_2$ ), 25.8 (4 $\text{CH}_2$ ), 22.6 (4 $\text{CH}_2$ ), 14.0 (4 $\text{CH}_3$ ) ppm.

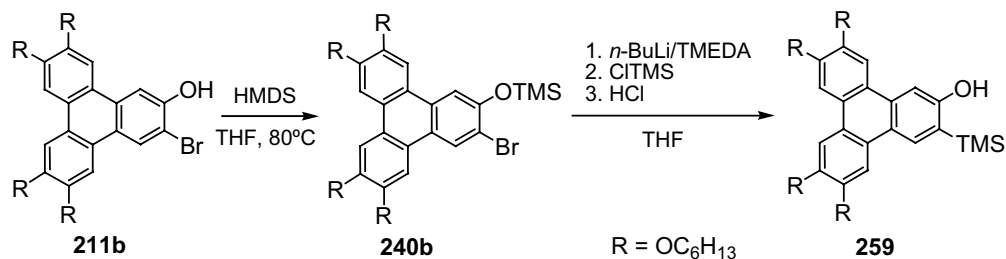
**EM** ( $\text{IE}^+$ ,  $m/z$  (%): 724 [ $\text{M}^+$  ( $^{81}\text{Br}$ ), 16], 722 [ $\text{M}^+$  ( $^{79}\text{Br}$ ), 5], 471 (33), 469 (23), 388 (65), 386 (78), 359 (100), 357 (97).

**EM alta resolución** ( $\text{IE}^+$ ) para  $\text{C}_{42}\text{H}_{59}^{79}\text{BrO}_5$ , calculado: 722.3546, encontrado: 722.3516; para  $\text{C}_{42}\text{H}_{59}^{81}\text{BrO}_5$ , calculado: 724.3525, encontrado: 724.3519.

**Análisis elemental** (%) para  $\text{C}_{42}\text{H}_{59}\text{BrO}_5$ , calculado: C (69.69), H (8.22); encontrado: C (69.26), H (8.69).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 310 (16400), 278 (55800), 270 (sh, 51400 mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>) nm.

### 5.32. Preparación del 6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-3-(trimetilsilil)-2-trifenilenol (**259**)



Una disolución de **211b** (564 mg, 0.78 mmol) y HMDS (0.18 mL, 0.86 mmol) en THF seco (6 mL) se calentó a reflujo bajo argón durante 60 min. El disolvente se evaporó bajo presión reducida y el residuo obtenido se sometió a vacío para eliminar el  $\text{NH}_3$  generado y el exceso de HMDS. La formación cuantitativa del [3-bromo-6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-2-trifenilenoxi]trimetilsilano (**240b**, 100%) se verificó por  $^1\text{H}$ -RMN.

El sililéter obtenido se disolvió en THF (7.5 mL) y se añadió TMEDA (59  $\mu\text{L}$ , 0.39 mmol). A continuación se añadió *n*-BuLi (0.66 mL, 2.36 M en hexano, 1.56 mmol) gota a gota a  $-100^\circ\text{C}$  y la mezcla se agitó durante 70 min hasta alcanzar  $-30^\circ\text{C}$ . Se añadió CITMS (0.32 mL, 2.50 mmol) y la agitación se mantuvo a t.a. durante 30 min. A continuación se añadió una disolución acuosa de HCl (5%, 4 mL) y se agitó a t.a. durante 2 h. Se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con  $\text{Et}_2\text{O}$  (3 x 5 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtraron y se concentraron a sequedad. El residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Et}_2\text{O}$ /hexano 1:3), aislándose el 6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-3-(trimetilsilil)-2-trifenilenol (**259**, 452 mg, 81%) como un sólido amarillo [p.f. de **259** (DSC):  $68.6^\circ\text{C}$ ].

Datos espectroscópicos del sililéter **240b**:

**$^1\text{H}$ -RMN** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.59 (s, 1H), 7.86 (s, 1H), 7.79 (s, 4H), 4.23 (m, 8H), 2.02-1.88 (m, 8H), 1.66-1.53 (m, 8H), 1.48-1.32 (m, 16H), 0.98-0.91 (m, 12H), 0.42 (s, 9H) ppm.

Datos espectroscópicos de **259**:

**<sup>1</sup>H-RMN** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 8.50 (s, 1H), 8.02 (s, 1H), 7.84 (s, 1H), 7.83 (s, 1H), 7.76 (s, 1H), 7.72 (s, 1H), 6.10 (s, 1H), 4.29-4.18 (m, 6H), 3.88 (t,  $J$  = 6.1 Hz, 2H), 1.99-1.87 (m, 6H), 1.58-1.52 (m, 8H), 1.44-1.32 (m, 12H), 1.27-1.10 (m, 6H), 0.96-0.86 (m, 9H), 0.81 (t,  $J$  = 6.5 Hz, 3H), 0.48 (s, 9H) ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN** (62.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 159.4 (C), 149.3 (C), 149.0 (C), 148.6 (C), 148.5 (C), 131.4 (C), 130.5 (CH), 125.7 (C), 124.6 (C), 124.3 (C), 123.1 (C), 122.8 (C), 122.2 (C), 107.3 (CH), 106.8 (CH), 106.6 (2CH), 106.4 (CH), 69.8 (CH<sub>2</sub>), 69.6 (CH<sub>2</sub>), 69.4 (CH<sub>2</sub>), 69.1 (CH<sub>2</sub>), 31.64 (2CH<sub>2</sub>), 31.59 (CH<sub>2</sub>), 31.51 (CH<sub>2</sub>), 29.3 (CH<sub>2</sub>), 29.2 (2CH<sub>2</sub>), 29.0 (CH<sub>2</sub>), 25.83 (3CH<sub>2</sub>), 25.77 (CH<sub>2</sub>), 22.6 (3CH<sub>2</sub>), 22.5 (CH<sub>2</sub>), 14.0 (4CH<sub>3</sub>), -0.8 (3CH<sub>3</sub>, TMS) ppm.

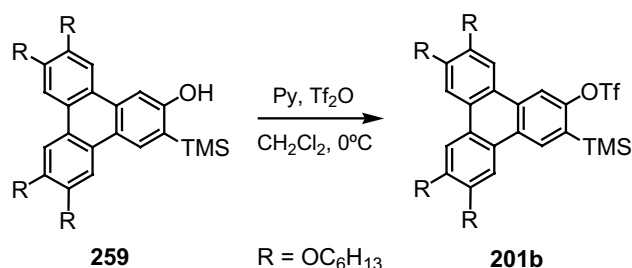
**EM** (FAB<sup>+</sup>),  $m/z$  (%): 716 (M<sup>+</sup>, 100).

**EM alta resolución** (FAB<sup>+</sup>) para C<sub>45</sub>H<sub>68</sub>O<sub>5</sub>Si, calculado: 716.4836, encontrado: 716.4820.

**Análisis elemental** (%) para C<sub>45</sub>H<sub>68</sub>O<sub>5</sub>Si, calculado: C (75.37), H (9.56); encontrado: C (74.97), H (10.46).

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ): 310 (9200), 279 (25900), 271 (sh, 23000 mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>) nm.

### 5.33. Preparación del 2-trifluorometanosulfonato de 6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-3-(trimetilsilil)trifenilenilo (**201b**)



Sobre una disolución del compuesto **259** (573 mg, 0.80 mmol) y piridina (0.12 mL, 1.44 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  seco (8 mL) a  $0^\circ\text{C}$  se añadió  $\text{Tf}_2\text{O}$  (0.16 mL, 0.98 mmol), y la mezcla resultante se agitó a t.a. durante 30 min. Al cabo de este tiempo, se añadió lentamente una disolución acuosa de  $\text{NaHCO}_3$  (5%, 10 mL) y se mantuvo la agitación durante 15 min. Las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 15 mL). Las fases orgánicas combinadas se lavaron con una disolución acuosa de  $\text{HCl}$  (5%, 10 mL), se separaron las fases y las fases orgánicas combinadas se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Et}_2\text{O}$ /hexano 1:3), aislándose el 2-trifluorometanosulfonato de 6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-3-(trimetilsilil)trifenilenilo (**201b**, 675 mg, 100%) como un sólido amarillento (p.f.:  $80\text{--}84^\circ\text{C}$ ).

#### Datos espectroscópicos de **201b**:

**$^1\text{H}$ -RMN** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.59 (s, 1H), 8.35 (s, 1H), 7.98 (s, 1H), 7.81 (s, 3H), 4.28–4.21 (m, 8H), 2.02–1.91 (m, 8H), 1.62–1.54 (m, 8H), 1.48–1.39 (m, 16H), 0.94 (t,  $J = 6.8$  Hz, 12H), 0.50 (s, 9H) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -RMN** (62.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 153.4 (C), 150.3 (C), 150.0 (C), 149.1 (2C), 131.3 (CH), 131.1 (C), 129.1 (C), 127.3 (C), 124.8 (C), 124.4 (C), 122.4 (C), 122.3 (C), 118.7 (c,  $J = 320$  Hz,  $\text{CF}_3$ ), 112.8 (CH), 106.9 (CH), 106.6 (CH), 106.5 (2CH), 69.4 (3 $\text{CH}_2$ ), 69.1 (CH $_2$ ), 31.7 (4CH $_2$ ), 29.3 (3CH $_2$ ), 29.2 (CH $_2$ ), 25.8 (4CH $_2$ ), 22.6 (4CH $_2$ ), 14.0 (4CH $_3$ ), -0.7 (3CH $_3$ , TMS) ppm.

**EM** ( $\text{FAB}^+$ ),  $m/z$  (%): 848 ( $\text{M}^+$ , 100), 716 (20).

**EM alta resolución** ( $\text{FAB}^+$ ) para  $\text{C}_{46}\text{H}_{67}\text{F}_3\text{O}_7\text{SSi}$ , calculado: 848.4329, encontrado: 848.4293.

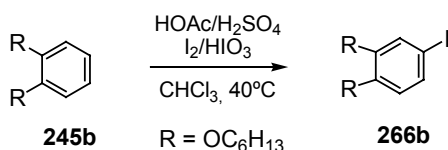


**Análisis elemental** (%) para  $C_{46}H_{67}F_3O_7SSi$ , calculado: C (65.06), H (7.95), S (3.78); encontrado: C (65.14), H (8.58), S (3.43).

**IR** (Csl): 2929, 2858, 1264, 842  $cm^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $CH_2Cl_2$ ),  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ): 307 (34100), 280 (106600), 271 (sh, 76900  $mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$ ) nm.

### 5.34. Preparación del 1,2-bis(hexiloxi)-4-yodobenceno (**266b**)<sup>218</sup>



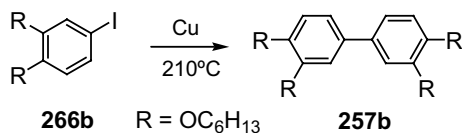
Se siguió el procedimiento general de yodación de 1,2-bis(alcoxi)bencenos anteriormente descrito (procedimiento V), usando 1,2-bis(hexiloxi)benceno (**245b**, 1.00 g, 3.60 mmol), I<sub>2</sub> (338 mg, 1.33 mmol), HOAc glacial (4.2 mL), H<sub>2</sub>O (1.4 mL), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (0.07 mL) y HIO<sub>3</sub> (140 mg, 0.79 mmol) en CHCl<sub>3</sub> (1.1 mL, 3.3 M). El residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano 1:3), aislándose el 1,2-bis(hexiloxi)-4-yodobenceno (**266b**, 1.31 g, 90%) como un aceite amarillo.

Datos espectroscópicos de **266b**:

**<sup>1</sup>H-RMN** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 7.17 (dd,  $J$  = 8.4, 2.1 Hz, 1H), 7.12 (d,  $J$  = 2.0 Hz, 1H), 6.61 (d,  $J$  = 8.4 Hz, 1H), 3.95 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 4H), 1.87-1.71 (m, 4H), 1.54-1.23 (m, 12H), 0.90 (t,  $J$  = 6.4 Hz, 6H) ppm.

**EM** (IE<sup>+</sup>),  $m/z$  (%): 404 (M<sup>+</sup>, 20), 320 (10), 236 (100).

<sup>218</sup> Foster, E. J.; Babuin, J.; Nguyen, N.; Williams, V. E. *Chem. Commun.*, **2004**, 18, 2052.

5.35. Preparación del 3,3',4,4'-bis(hexiloxi)bifenilo (**257b**)

Se empleó el procedimiento general de obtención de biarilos funcionalizados anteriormente descrito (procedimiento VI), empleando el 1,2-bis(hexiloxi)-4-yodobenceno (**266b**, 2.40 g, 5.94 mmol) y Cu en polvo (3.87 g, 60.9 mmol). El sólido resultante se disolvió en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, se filtró sobre SiO<sub>2</sub> y el filtrado se concentró a sequedad. El residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano de 1:3 a 1:1), aislándose el 3,3',4,4'-tetrakis(hexiloxi)bifenilo (**257b**, 1.31 g, 79%) como un sólido blanco (p.f.: 75-76°C; bibl. 75-76°C <sup>214a</sup>).

Datos espectroscópicos de **257b**.<sup>203</sup>

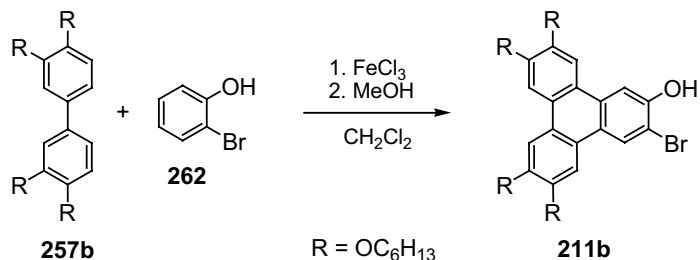
**<sup>1</sup>H-RMN** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 7.07 (s, 2H), 7.07-7.03 (dd,  $J$  = 6.5, 1.9 Hz, 2H), 6.92 (d,  $J$  = 8.8 Hz, 2H), 4.08-4.00 (m, 8 H), 1.89-1.78 (m, 8H), 1.52-1.32 (m, 24H), 0.90 (t,  $J$  = 6.7 Hz, 12H) ppm.

**EM** (IE<sup>+</sup>),  $m/z$  (%): 554 (M<sup>+</sup>, 100), 470 (15), 386 (17), 301 (41), 218 (85).

**EM alta resolución** (IE<sup>+</sup>) para C<sub>36</sub>H<sub>58</sub>O<sub>4</sub> calculado: 554.4335, encontrado: 554.4322.

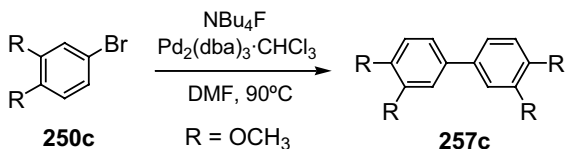
<sup>214a</sup> Stewart, D.; McHattie, G. S.; Imrie, C. T. *J. Mater. Chem.*, **1998**, 8, 47.

<sup>203</sup> Meier, H.; Rose, B. *J. Prakt. Chem.*, **1998**, 340, 536.

5.36. Síntesis del 3-bromo-6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-2-trifenilenol (**211b**)

Sobre una suspensión de FeCl<sub>3</sub> anhidro (545 mg, 3.38 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL) se añadió, *vía* cánula, una disolución del bifénilo **257b** (100 mg, 0.18 mmol) en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (2 mL) y 2-bromofenol (**262**, 0.25 mL, 2.18 mmol) *vía* jeringa y la suspensión resultante se agitó a t.a. durante 30 min. Entonces se añadió MeOH (15 mL) y se dejó agitar a t.a. durante 12 h, observándose la aparición de un sólido en suspensión. El sólido se aisló por decantación, se disolvió en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano 2:1) obteniéndose el 3-bromo-6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-2-trifenilenol (**211b**, 66 mg, 51%) como un sólido blanco.

Datos espectroscópicos de **211b**: ver página 206, apartado 5.31.

5.37. Preparación del 3,3',4,4'-tetrakis(metoxi)bifenilo (**257c**)

Una mezcla de 4-bromoveratrol (**250c**, 3.26 g, 15.0 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  (780 mg, 0.75 mmol) y  $\text{NBu}_4\text{F}$  (45 mL, 1M, 45.0 mmol) en DMF seca y desoxigenada (150 mL), se calentó a  $90^\circ\text{C}$  durante 48 h. Al cabo de este tiempo, se dejó alcanzar t.a. y el disolvente se eliminó bajo presión reducida. El residuo se disolvió en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (150 mL) y se lavó con  $\text{H}_2\text{O}$  (2 x 100 mL). La fase orgánica se secó sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtró y se concentró a sequedad. El residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Et}_2\text{O}$ /hexano, de 1:4 a 1:1; luego  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ) aislándose un sólido marrón que se recrystalizó de  $\text{Et}_2\text{O}$ . El 3,3',4,4'-tetrakis(metoxi)bifenilo (**257c**, 1.69 g, 82%) se aisló como un sólido amarillo pálido (p.f.:  $130\text{-}132^\circ\text{C}$ ; bibl.:  $124\text{-}126^\circ\text{C}^{250}$ ).

Datos espectroscópicos de **257c**:

$^1\text{H-RMN}$  (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7.10 (dd,  $J = 8.2, 2.1$  Hz, 2H), 7.06 (d,  $J = 2.0$  Hz, 2H), 6.93 (d,  $J = 8.2$  Hz, 2H), 3.95 (s, 6H), 3.92 (s, 6H) ppm.

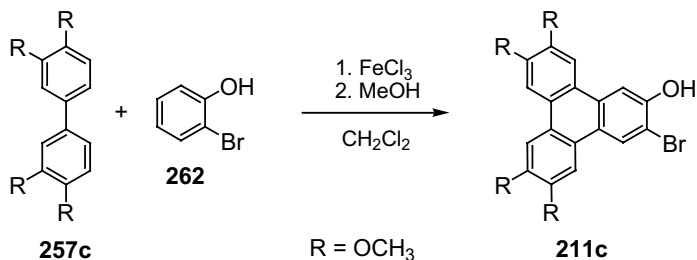
**EM** ( $\text{IE}^+$ ),  $m/z$  (%): 274 ( $\text{M}^+$ , 100), 259 (44), 216 (20).

**EM alta resolución** ( $\text{IE}^+$ ) para  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , calculado: 274.1205; encontrado: 274.1217.

**Análisis elemental** (%) para  $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{O}_4$ , calculado: C (70.06), H (6.61), O (23.33); encontrado: C (69.80), H (6.82), O (23.37).

<sup>250</sup> Compuesto comercial disponible en Sigma-Aldrich.

### 5.38. Preparación del 3-bromo-6,7,10,11-tetrakis(metoxi)-2-trifenilenol (**211c**)



Sobre una suspensión de  $\text{FeCl}_3$  (6.39 g, 39.7 mmol) y 2-bromofenol (**262**, 2.94 mL, 25.3 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (36 mL) se añadió 3,3',4,4'-tetrakis(metoxi)bifenilo (**257c**, 578 mg, 2.11 mmol), y se agitó vigorosamente durante 25 min a t.a. A continuación se añadió MeOH (180 mL) y se mantuvo la agitación durante 14 h, observándose la aparición de un sólido en suspensión. El sólido se filtró a vacío y se lavó con MeOH (10 mL), aislándose el 3-bromo-6,7,10,11-tetrakis(metoxi)-2-trifenilenol (**211c**, 740 mg, 79%) como un sólido grisáceo de baja solubilidad en los disolventes orgánicos comunes [p.f. > 280°C (desc.)].

Datos espectroscópicos de **211c**:

**$^1\text{H}$ -RMN** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.52 (s, 1H), 8.03 (s, 1H), 7.79 (s, 4H), 5.68 (s, 1H), 4.12 (s, 9H), 4.10 (s, 3H) ppm.

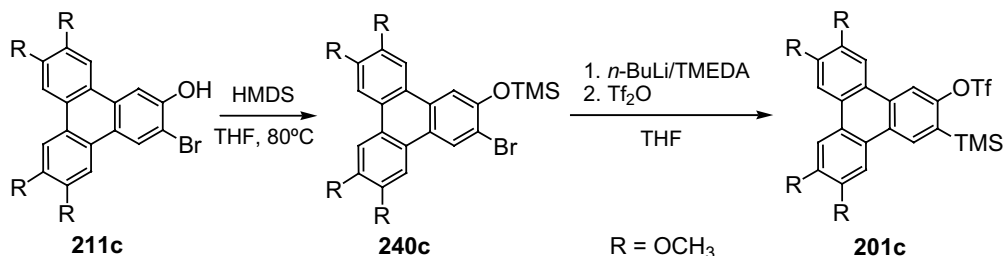
**$^{13}\text{C}$ -RMN** (62.8 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ ),  $\delta$ : 152.2 (C), 149.4 (C), 148.8 (C), 148.6 (C), 148.4 (C), 128.9 (C), 127.6 (CH), 123.7 (C), 122.7 (C), 122.1 (2C), 121.4 (C), 110.4 (C), 108.2 (CH), 104.9 (2CH), 104.5 (CH), 104.3 (CH), 55.8 (3CH<sub>3</sub>), 55.2 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**EM** ( $\text{IE}^+$ ),  $m/z$  (%): 444 [ $\text{M}^+$  ( $^{81}\text{Br}$ ), 100], 442 [ $\text{M}^+$  ( $^{79}\text{Br}$ ), 100], 429 (11), 427 (11), 320 (38), 222 (25), 150 (18).

**EM alta resolución** ( $\text{IE}^+$ ) para  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_5^{81}\text{Br}$ , calculado: 444.0395, encontrado: 444.0386; para  $\text{C}_{22}\text{H}_{19}\text{O}_5^{79}\text{Br}$ , calculado: 442.0416, encontrado: 442.0406.

**UV/Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 278 (113200), 270 (90300), 260 (62000  $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ) nm.

### 5.39. Preparación del 2-trifluorometanosulfonato de 6,7,10,11-tetrakis(metoxi)-3-(trimetilsilil)trifenilenilo (**201c**)



Una disolución de **211c** (100 mg, 0.23 mmol) y HMDS (54  $\mu\text{L}$ , 0.25 mmol) en THF (1 mL) se calentó a reflujo bajo argón durante 60 min. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo obtenido se sometió a vacío para eliminar el  $\text{NH}_3$  generado y el exceso de HMDS. La formación cuantitativa del [3-bromo-6,7,10,11-tetrakis(metoxi)-2-trifenilenoxi]trimetilsilano (**240c**) se verificó por  $^1\text{H}$ -RMN.

El sililéter obtenido se disolvió en THF (3 mL) y se añadió TMEDA (17  $\mu\text{L}$ , 0.12 mmol). A continuación se añadió  $n\text{-BuLi}$  (0.19 mL, 2.42 M en hexano, 0.46 mmol) gota a gota a  $-100^\circ\text{C}$ , y se dejó aumentar la temperatura lentamente durante 25 min hasta alcanzar  $-80^\circ\text{C}$ . Se volvió a enfriar a  $-100^\circ\text{C}$ , se añadió  $\text{Tf}_2\text{O}$  (58  $\mu\text{L}$ , 0.34 mmol) y se dejó aumentar la temperatura lentamente hasta  $-70^\circ\text{C}$  durante 35 min. A continuación se añadió una disolución acuosa saturada de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (6 mL), se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con  $\text{Et}_2\text{O}$  (4 x 10 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ /hexano 1:2:6; luego  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; luego  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{MeOH}$ , de 1:9 a 3:7), aislándose el 2-trifluorometanosulfonato de 6,7,10,11-tetrakis(metoxi)-3-(trimetilsilil)trifenilenilo (**201c**, 46 mg, 34%) como un sólido amarillo (p.f.:  $193\text{--}196^\circ\text{C}$ ).

Datos espectroscópicos del sililéter **240c**:

$^1\text{H}$ -RMN (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.56 (s, 1H), 7.85 (s, 1H), 7.73 (s, 1H), 7.72 (s, 1H), 7.70 (s, 1H), 7.69 (s, 1H), 4.11 (s, 9H), 4.10 (s, 3H), 0.42 (s, 9H) ppm.

Datos espectroscópicos de **201c**:

**<sup>1</sup>H-RMN** (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 8.61 (s, 1H), 8.37 (s, 1H), 7.94 (s, 1H), 7.76 (s, 2H), 7.75 (s, 1H), 4.13 (s, 9H), 4.10 (s, 3H), 0.52 (s, 9H) ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN** (62.8 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 153.4 (C), 150.1 (C), 149.7 (C), 149.0 (2C), 131.3 (CH), 131.0 (C), 129.5 (C), 127.2 (C), 124.6 (C), 124.1 (C), 122.4 (C), 122.2 (C), 118.6 (c,  $J = 320$  Hz, CF<sub>3</sub>), 112.9 (CH), 104.3 (CH), 104.2 (CH), 104.0 (CH), 103.9 (CH), 56.0 (2CH<sub>3</sub>), 55.8 (CH<sub>3</sub>), 55.7 (CH<sub>3</sub>), -0.70 (3CH<sub>3</sub>, TMS) ppm.

**EM** (IE<sup>+</sup>),  $m/z$  (%): 568 (M<sup>+</sup>, 93), 435 (84), 420 (48), 404 (63), 210 (100).

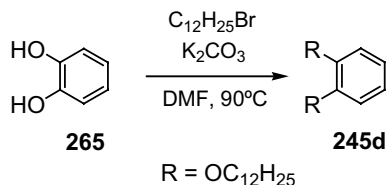
**EM alta resolución** (IE<sup>+</sup>) para C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>O<sub>7</sub>F<sub>3</sub>SiS, calculado: 568.1199, encontrado: 568.1205.

**Análisis elemental** (%) para C<sub>26</sub>H<sub>27</sub>O<sub>7</sub>F<sub>3</sub>SiS, calculado: C (54.92), H (4.79), S (5.64); encontrado: C (55.69), H (5.03), S (5.35).

**IR** (KBr): 2997, 2956, 2913, 1419, 1266, 1213, 845 cm<sup>-1</sup>.

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>),  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ): 305 (31956), 279 (120300), 269 (81140), 260 (55925 mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>) nm.



5.40. Preparación del 1,2-bis(dodeciloxi)benceno (**245d**)

Una suspensión de catecol (**265**, 5.00 g, 45.4 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (74.0 g, 0.36 mol) y 1-bromododecano (40 mL, 0.17 mol) en DMF seco se calentó a  $90^\circ\text{C}$  durante toda la noche. La suspensión resultante se filtró sobre alúmina y el disolvente se eliminó bajo presión reducida. El residuo se disolvió en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (200 mL) y se lavó con  $\text{H}_2\text{O}$  (3 x 150 mL). La fase orgánica se secó sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtró y se concentró bajo presión reducida. El sólido amarillento obtenido se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano 1:2), aislándose el 1,2-bis(dodeciloxi)benceno (**245d**, 17.2 g, 85%) como un sólido blanco (p.f.:  $45\text{--}48^\circ\text{C}$ ; bibl.  $47\text{--}48^\circ\text{C}$ ).

Datos espectroscópicos de **245d**.<sup>217</sup>

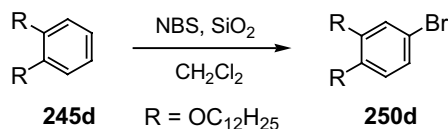
$^1\text{H}$ -RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 6.88 (s, 4H), 3.99 (t,  $J = 6.6$  Hz, 4H), 1.84-1.60 (m, 4H), 1.56-1.26 (m, 36H), 0.88 (t,  $J = 6.6$  Hz, 6H) ppm.

EM ( $\text{IE}^+$ ),  $m/z$  (%): 446 ( $\text{M}^+$ , 100), 278 (4), 110 (13).

**Análisis elemental** (%) para  $\text{C}_{30}\text{H}_{54}\text{O}_2$ , calculado: C (80.65), H (12.18), O (7.16); encontrado: C (80.30), H (12.11), O (7.59).

<sup>217</sup> Tahara, K.; Furukawa, S.; Uji-i, H.; Uchino, T.; Ichikawa, T.; Zhang, J.; Mamdouh, W.; Sonoda, M.; De Schryver, F. C.; De Feyter, S.; Tobe, Y. *J. Am. Chem. Soc.*, **2006**, 128, 16613.

#### 5.41. Preparación del 4-bromo-1,2-bis(dodeciloxi)benceno (**250d**)



Se siguió el procedimiento general de bromación de 1,2-bis(alcoxi)bencenos previamente descrito (procedimiento IV), empleando 1,2-bis(dodeciloxi)benceno (**245d**, 10.0 g, 22.4 mmol),  $\text{SiO}_2$  (11.2 g) y NBS (4.19 g, 23.5 mmol) en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (160 mL). La purificación por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano 1:1) del residuo obtenido permitió aislar el 4-bromo-1,2-bis(dodeciloxi)benceno (**250d**, 11.8 g, 100%) como un sólido blanco (p.f.: 48-50°C; bibl.: 44-45°C).

Datos espectroscópicos de **250d**.<sup>251</sup>

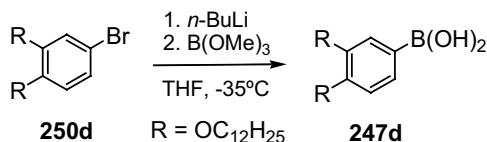
**$^1\text{H}$ -RMN** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 6.98 (dd,  $J = 6.6, 2.3$  Hz, 1H), 6.96 (s, 1H), 6.73 (d,  $J = 9.1$  Hz, 1H), 3.953 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H), 3.948 (t,  $J = 6.6$  Hz, 2H), 1.86-1.72 (m, 4H), 1.50-1.13 (m, 36H), 0.88 (t,  $J = 6.5$  Hz, 6H) ppm.

**EM** ( $\text{IE}^+$ ),  $m/z$  (%): 526 [ $\text{M}^+$  ( $^{81}\text{Br}$ ), 54], 524 [ $\text{M}^+$  ( $^{79}\text{Br}$ ), 50], 356 (12), 354 (12), 188 (98), 186 (100).

**Análisis elemental** (%) para  $\text{C}_{30}\text{H}_{53}\text{BrO}_2$ , calculado: C (68.55), H (10.16); encontrado: C (67.36), H (10.62).

<sup>251</sup> Sauer, C.; Siegmars, D.; Lindner, N.; Tschierske, C. *Liq. Cryst.*, **1998**, 25, 109.

#### 5.42. Preparación del ácido 3,4-bis(dodeciloxi)-1-fenilborónico (**247d**)<sup>163</sup>



Sobre una disolución del 4-bromo-1,2-bis(dodeciloxi)benceno (**250d**, 10.1 g, 19.3 mmol) en THF seco (160 mL) a  $-20^\circ\text{C}$ , se añadió *n*-BuLi (16.5 mL, 1.40 M en hexano, 23.1 mmol) gota a gota. Terminada la adición, se mantuvo la agitación a  $-35^\circ\text{C}$  durante 30 min. A continuación se añadió  $\text{B(OMe)}_3$  (10.8 mL, 97.3 mmol) a  $-30^\circ\text{C}$  y se mantuvo la agitación a t.a. durante 12 h. Sobre la suspensión blanca resultante se añadió una disolución acuosa de HCl (10%, 100 mL) y se agitó durante 2 h, observándose la disolución del sólido en suspensión. Las fases se separaron, la fase acuosa se extrajo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (150 mL) y las fases orgánicas combinadas se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtraron y se concentraron a sequedad. El sólido obtenido se recristalizó de hexano caliente, obteniéndose el ácido 3,4-bis(dodeciloxi)-1-fenilborónico (**247d**, 2.71 g, 29%) como un sólido rosáceo (p.f.:  $108\text{--}110^\circ\text{C}$ ; bibl.:  $103\text{--}112^\circ\text{C}^{251}$ ).

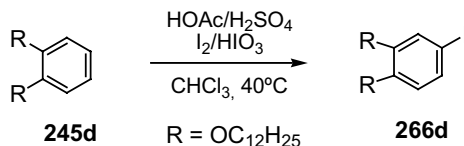
Datos espectroscópicos de **247d**:

<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7.81 (d,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 7.69 (s, 1H), 6.99 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 4.47 (s, 1H), 4.18–3.97 (m, 4H), 1.94–1.78 (m, 4H), 1.55–1.44 (m, 4H), 1.26 (s ancho, 32H), 0.88 (t,  $J = 5.7$  Hz, 6H) ppm.

<sup>163</sup> Yatabe, T.; Harbison, M. A.; Brand, J. D.; Wagner, M.; Müllen, K.; Samori, P.; Rabe, J. P. *J. Mater. Chem.*, **2000**, *10*, 1519.

<sup>251</sup> Sauer, C.; Siegmar, D.; Lindner, N.; Tschierske, C. *Liq. Cryst.*, **1998**, *25*, 109.

### 5.43. Preparación del 1,2-bis(dodeciloxi)-4-yodobenceno (**266d**)



Se siguió el procedimiento general de yodación de 1,2-bis(alcoxi)bencenos previamente descrito (procedimiento V), se usó el 1,2-bis(dodeciloxi)benceno (**245d**, 7.98 g, 17.9 mmol), I<sub>2</sub> (1.69 g, 6.64 mmol), HOAc glacial (21 mL), H<sub>2</sub>O (7 mL), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado (0.3 mL) y HIO<sub>3</sub> (789 mg, 4.48 mmol) en CHCl<sub>3</sub> (20 mL). El residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano 1:3) aislándose el 1,2-bis(dodeciloxi)-4-yodobenceno (**266d**, 9.54 g, 93%) como un sólido blanco (p.f.: 58-60°C; bibl.: 50-53°C<sup>252</sup>).

Datos espectroscópicos de **266d**.<sup>219</sup>

<sup>1</sup>H-RMN (250 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 7.17 (dd, *J* = 1.6, 8.4 Hz, 1H), 7.12 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 6.61 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 3.94 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H), 1.83-1.71 (m, 4H), 1.55-1.26 (m, 36H), 0.88 (t, *J* = 6.4 Hz, 6H) ppm.

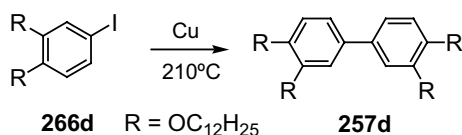
EM (IE<sup>+</sup>, *m/z* (%)): 572 (M<sup>+</sup>, 18), 446 (18), 404 (10), 278 (8), 236 (92), 110 (100).

EM alta resolución (IE<sup>+</sup>) para C<sub>30</sub>H<sub>53</sub>O<sub>2</sub>I, calculado: 572.3090, encontrado: 572.3088.

<sup>252</sup> Castella, M.; López-Calahorra, F.; Velasco, D. *Liq. Cryst.*, **2002**, 29, 559.

<sup>219</sup> Kikkawa, Y.; Koyama, E.; Tsuzuki, S.; Fujiwara, K.; Miyake, K.; Tokuhiya, H.; Kanesato, M. *Langmuir*, **2006**, 22, 6910.

#### 5.44. Preparación del 3,3',4,4'-tetrakis(dodeciloxi)bifenilo (**257d**)



Se empleó el procedimiento general de preparación de bifenilos previamente descrito (procedimiento VI), usando 1,2-bis(dodeciloxi)-4-yodobenceno (**266d**, 858 mg, 1.50 mmol) y Cu en polvo (979 mg, 15.4 mmol). El sólido resultante se disolvió en  $\text{CHCl}_3$ , se filtró sobre  $\text{SiO}_2$  y el filtrado se concentró a sequedad. El residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CHCl}_3$ /hexano de 1:2 a  $\text{CHCl}_3$ ) aislándose el 3,3',4,4'-tetrakis(dodeciloxi)bifenilo (**257d**, 3.16 g, 95 %) como un sólido blanco (p.f.: 90-92°C).

Datos espectroscópicos de **257d**:

**$^1\text{H}$ -RMN** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 7.07 (s, 2H), 7.05 (dd,  $J = 7.5, 1.7$  Hz, 2H), 6.92 (d,  $J = 8.9$  Hz, 2H), 4.05 (t,  $J = 6.7$  Hz, 4H), 4.02 (t,  $J = 6.7$  Hz, 4H), 1.89-1.77 (m, 8H), 1.63-1.15 (m, 72H), 0.88 (t,  $J = 6.6$  Hz, 12H) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -RMN** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 149.3 (2C), 148.5 (2C), 134.4 (2C), 119.3 (2CH), 114.2 (2CH), 113.2 (2CH), 69.54 (2CH<sub>2</sub>), 69.46 (2CH<sub>2</sub>), 31.9 (4CH<sub>2</sub>), 29.7 (12CH<sub>2</sub>), 29.5 (8CH<sub>2</sub>), 29.4 (8CH<sub>2</sub>), 26.1 (4CH<sub>2</sub>), 22.7 (4CH<sub>2</sub>), 14.1 (4CH<sub>3</sub>) ppm.

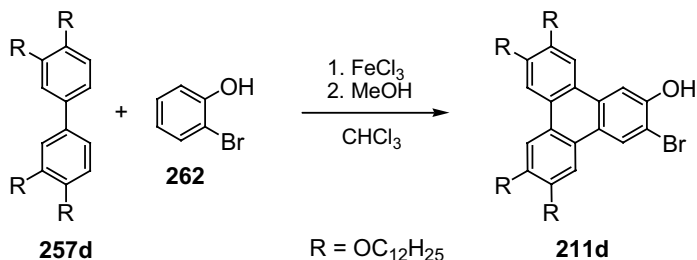
**EM** ( $\text{IQ}^+$ ),  $m/z$  (%): 892 ( $\text{M}^+ + 1$ , 14), 455 (13), 405 (17), 199 (13), 185 (55), 169 (100).

**EM alta resolución** ( $\text{IQ}^+$ ) para  $\text{C}_{60}\text{H}_{107}\text{O}_4$ , calculado: 891.8169, encontrado: 891.8154.

**Análisis elemental** (%) para  $\text{C}_{60}\text{H}_{107}\text{O}_4$ , calculado: C (80.84), H (11.98), O (7.18); encontrado: C (80.15), H (12.30), O (7.55).

**IR** (KBr): 3088, 3062, 3030, 2924, 2857, 1636, 1601, 1448, 1369, 1173, 747, 669  $\text{cm}^{-1}$ .

#### 5.45. Preparación del 3-bromo-6,7,10,11-tetrakis(dodeciloxi)-2-trifenilenol (**211d**)



Sobre una suspensión de FeCl<sub>3</sub> anhidro (1.70 g, 10.5 mmol) en CHCl<sub>3</sub> (10 mL) se añadió una disolución del bifenilo **257d** (500 mg, 0.56 mmol) en CHCl<sub>3</sub> (10 mL) y 2-bromofenol (**262**, 1.22 mL, 10.5 mmol). La suspensión resultante se agitó vigorosamente a t.a. durante 25 min. A continuación se añadió MeOH (30 mL), y se mantuvo la agitación durante 30 min observándose la aparición de un sólido en suspensión. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo obtenido se disolvió en CHCl<sub>3</sub> y se filtró sobre sílice. Los filtrados se concentraron a sequedad y el residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; CHCl<sub>3</sub>/hexano 1:2), aislándose el 3-bromo-6,7,10,11-tetrakis(dodeciloxi)-2-trifenilenol (**211d**, 368 mg, 62%) como un sólido blanco.

Datos espectroscópicos de **211d**:

**<sup>1</sup>H-RMN** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 8.49 (s, 1H), 8.00 (s, 1H), 7.80 (s, 1H), 7.76 (s, 2H), 7.75 (s, 1H), 5.69 (s, 1H), 4.28-4.13 (m, 8H), 2.01-1.85 (m, 8H), 1.58-1.18 (m, 72H), 0.88 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 12H) ppm.

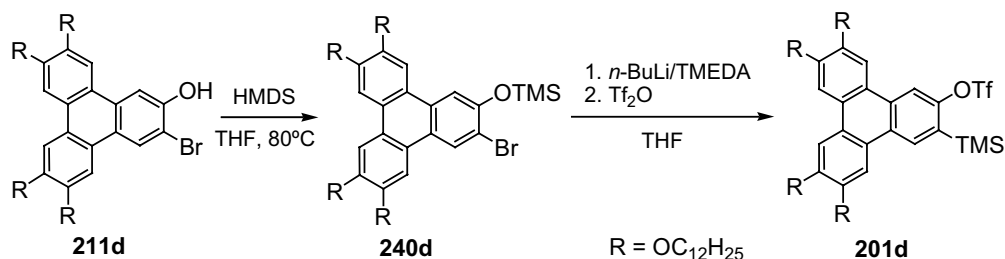
**<sup>13</sup>C-RMN** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 150.1 (C), 149.8 (C), 149.24 (C), 149.18 (C), 149.0 (C), 130.3 (C), 126.5 (CH), 124.5 (C), 124.4 (C), 123.3 (C), 122.5 (2C), 110.1 (C), 108.5 (CH), 107.2 (CH), 106.9 (CH), 106.7 (CH), 106.4 (CH), 69.7 (CH<sub>2</sub>), 69.6 (CH<sub>2</sub>), 69.4 (CH<sub>2</sub>), 69.2 (CH<sub>2</sub>), 31.9 (4CH<sub>2</sub>), 29.73 (8CH<sub>2</sub>), 29.68 (12CH<sub>2</sub>), 29.5 (2CH<sub>2</sub>), 29.4 (4CH<sub>2</sub>), 26.2 (4CH<sub>2</sub>), 22.7 (4CH<sub>2</sub>), 14.1 (4CH<sub>3</sub>) ppm.

**EM** (MALDI-TOF),  $m/z$  (%): 1060.8 [ $M^+$  (<sup>81</sup>Br), 100], 1058.8 [ $M^+$  (<sup>79</sup>Br), 81].

**EM alta resolución** (FAB<sup>+</sup>) para C<sub>66</sub>H<sub>106</sub>O<sub>5</sub><sup>81</sup>Br, calculado: 1059.7203, encontrado: 1059.7214; para C<sub>66</sub>H<sub>107</sub>O<sub>5</sub><sup>79</sup>Br, calculado: 1058.7302, encontrado: 1058.7265.

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>),  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ): 350 (3670), 314 (26960), 279 (107600), 271 (sh, 89250), 262 (sh, 63000 mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>) nm.

#### 5.46. Preparación del 2-trifluorometanosulfonato de 6,7,10,11-tetrakis(dodeciloxi)-3-(trimetilsilil)trifenilenilo (**201d**)



Una disolución de **211d** (77 mg, 0.073 mmol) y HMDS (31  $\mu\text{L}$ , 0.15 mmol) en THF (1 mL) se calentó a refluxo bajo argón durante 60 min. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo obtenido se sometió a vacío para eliminar el exceso de  $\text{NH}_3$  generado y HMDS. La formación cuantitativa del (3-bromo-6,7,10,11-tetradodeciloxi-2-trifenilenoxi)trimetilsilano (**240d**) se verificó por  $^1\text{H}$ -RMN.

El sililéter obtenido se disolvió en THF (0.5 mL) y se añadió TMEDA (22  $\mu\text{L}$ , 0.15 mmol). A continuación se añadió  $n\text{-BuLi}$  (9  $\mu\text{L}$ , 2.42 M en hexano, 0.22 mmol) gota a gota a  $-100^\circ\text{C}$  y se dejó aumentar la temperatura lentamente durante 1 h hasta alcanzar  $-60^\circ\text{C}$ . Se volvió a enfriar a  $-100^\circ\text{C}$ , se añadió  $\text{Tf}_2\text{O}$  (49  $\mu\text{L}$ , 0.29 mmol) y se dejó aumentar la temperatura lentamente hasta  $-75^\circ\text{C}$  durante 30 min. A continuación se añadió una disolución acuosa de  $\text{NaHCO}_3$  (5%, 5 mL) y  $\text{Et}_2\text{O}$  (5 mL). Las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 10 mL) y  $\text{Et}_2\text{O}$  (2 x 15 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano 1:1; luego  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; luego  $\text{Et}_2\text{O}$ ), obteniéndose el 2-trifluorometanosulfonato de 6,7,10,11-tetrakis(dodeciloxi)-3-(trimetilsilil)trifenilenilo (**201d**, 36 mg, 42%) como un sólido amarillo pálido (p.f.:  $48\text{--}50^\circ\text{C}$ ).

Datos espectroscópicos del sililéter **240d**:

$^1\text{H}$ -RMN (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.59 (s, 1H), 7.87 (s, 1H), 7.81 (s, 1H), 7.79 (s, 3H), 4.28–4.17 (m, 8H), 2.02–1.87 (m, 8H), 1.64–1.18 (m, 72H), 0.88 (t,  $J = 6.4$  Hz, 12H), 0.41 (s, 9H) ppm.

EM (FAB $^+$ ),  $m/z$  (%): 1133 [ $\text{M}^+$  ( $^{81}\text{Br}$ ), 100], 1131 [ $\text{M}^+$  ( $^{79}\text{Br}$ ), 88].

Datos espectroscópicos de **201d**:

**<sup>1</sup>H-RMN** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 8.60 (s, 1H), 8.36 (s, 1H), 7.98 (s, 1H), 7.83 (s, 1H), 7.82 (s, 2H), 4.30-4.20 (m, 8H), 2.03-1.90 (m, 8H), 1.77-1.13 (m, 72H), 0.89 (t,  $J = 6.6$  Hz, 12H), 0.52 (s, 9H) ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 153.5 (C), 150.4 (C), 150.1 (C), 149.22 (C), 149.18 (C), 131.4 (CH), 131.2 (C), 129.3 (C), 127.4 (C), 125.0 (C), 124.5 (C), 122.6 (C), 122.4 (C), 118.9 (c,  $J = 320$  Hz, CF<sub>3</sub>), 113.0 (CH), 107.2 (CH), 106.9 (CH), 106.8 (2CH), 69.60 (CH<sub>2</sub>), 69.57 (2CH<sub>2</sub>), 69.3 (CH<sub>2</sub>), 31.9 (4CH<sub>2</sub>), 29.7 (14CH<sub>2</sub>), 29.5 (6CH<sub>2</sub>), 29.4 (6CH<sub>2</sub>), 29.3 (2CH<sub>2</sub>), 26.2 (4CH<sub>2</sub>), 22.7 (4CH<sub>2</sub>), 14.1 (4CH<sub>3</sub>), -0.6 (3CH<sub>3</sub>, TMS) ppm.

**EM** (FAB<sup>+</sup>),  $m/z$  (%): 1185 (M<sup>+</sup>, 100).

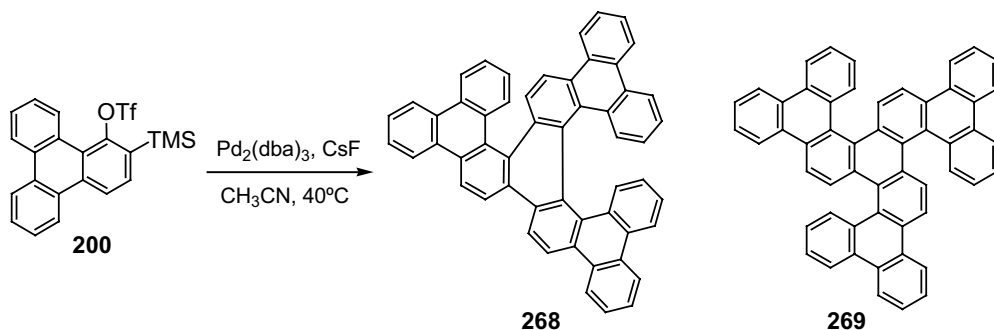
**EM alta resolución** (FAB<sup>+</sup>) para C<sub>70</sub>H<sub>115</sub>O<sub>7</sub>F<sub>3</sub>SiS, calculado: 1184.8085, encontrado: 1184.8137.

**IR** (KBr): 2923, 2853, 1616, 1512, 1427, 1264, 1210, 842 cm<sup>-1</sup>.

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>),  $\lambda_{\max}$  ( $\epsilon$ ): 369 (1960), 348 (3440), 280 (109600), 274 (sh, 94900 mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>) nm.



#### 5.47. Síntesis del tetrabenzo[*a,c,m,o*]trifenileno[1,2-*s*]piceno (**268**) y del benzo[*j*]fenantro[9,10-*a*]trifenileno[1,2-*f*]piceno (**269**)



Sobre una disolución del triflato **200** (31 mg, 0.069 mmol) y  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  (3.6 mg, 3.5  $\mu\text{mol}$ ) en  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  4:1 (2.4 mL), se añadió CsF anhidro (31 mg, 0.21 mmol) finamente pulverizado. La mezcla se calentó a 40°C durante 14 h, observándose la aparición de un sólido en suspensión. La suspensión se centrifugó y el residuo sólido obtenido se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$  1:1), obteniéndose una mezcla de los trímeros **268** y **269** (3 mg, 1:1). Una muestra analítica de **268** (0.8 mg, 5%) se obtuvo por cromatografía en capa fina preparativa ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$  1:1).

Datos espectroscópicos de **268**:

$^1\text{H}$ -RMN (500 MHz,  $\text{CD}_2\text{Cl}_2$ ),  $\delta$ : 8.97 (s, 1H), 8.92 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H), 8.88 (d,  $J = 9.0$  Hz, 1H), 8.82-8.76 (m, 4H), 8.72 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 8.50 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 8.49 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H), 8.38 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 8.32 (d,  $J = 9.4$  Hz, 1H), 8.28 (d,  $J = 7.6$  Hz, 1H), 8.10 (d,  $J = 7.8$  Hz, 1H), 7.94 (d,  $J = 7.9$  Hz, 1H), 7.83-7.79 (m, 2H), 7.77-7.64 (m, 5H), 7.63 (ddd, 8.0, 7.1, 1.3 Hz, 1H), 7.58 (ddd,  $J = 8.2$ , 7.1, 1.3 Hz, 1H), 7.52 (ddd,  $J = 8.2$ , 6.9, 1.3 Hz, 1H), 6.99 (ddd,  $J = 7.9$ , 6.8, 1.2 Hz, 1H), 6.80 (ddd,  $J = 8.1$ , 6.9, 1.2 Hz, 1H), 6.61 (dd,  $J = 8.4$ , 1.2 Hz, 1H), 6.34 (ddd,  $J = 8.1$ , 6.9, 1.1 Hz, 1H), 5.99 (ddd,  $J = 8.2$ , 6.9, 1.2 Hz, 1H) ppm.

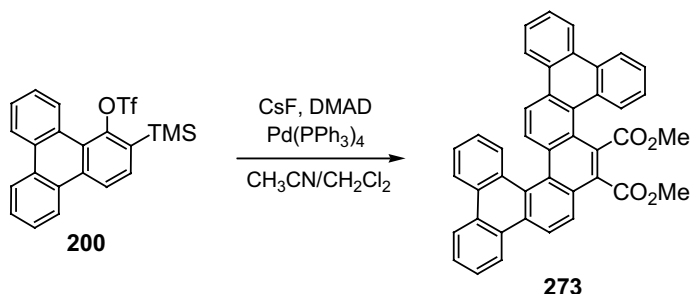
EM ( $\text{FAB}^+$ ),  $m/z$  (%): 678 ( $\text{M}^+$ , 100).

EM alta resolución ( $\text{FAB}^+$ ) para  $\text{C}_{54}\text{H}_{30}$ , calculado: 678.2348, encontrado: 678.2351.

Datos espectroscópicos de **269**:

**<sup>1</sup>H-RMN** (300 MHz, CD<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), δ: 10.24 (d, *J* = 8.3 Hz, 3H), 8.87 (d, *J* = 8.4 Hz, 4H), 8.83-8.77 (m, 6H), 8.43 (d, *J* = 8.6 Hz, 3H), 8.05 (dd, *J* = 7.7 Hz, 3H), 7.88 (dd, *J* = 7.5 Hz, 3H), 7.81-7.68 (m, 6H), 7.24 (d, *J* = 8.1 Hz, 1H), 6.95 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H) ppm.

#### 5.48. Síntesis del benzo[*j*]fenantro[9,10-*a*]piceno-7,8-dicarboxilato de dimetilo (**273**)



Se siguió el procedimiento experimental general descrito para la cocicloaddición de dos unidades de arino con una unidad de DMAD (procedimiento III-A) usando el triflato **200** (65 mg, 0.14 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (17 mg, 0.014 mmol), DMAD (28 μL, 0.23 mmol) y CsF anhidro (66 mg, 0.44 mmol) finamente pulverizado en CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 4:1 (2.9 mL). Al cabo de 14 h de agitación a t.a. bajo atmósfera de argón, el disolvente se eliminó bajo presión reducida. El residuo obtenido se purificó por cromatografía en capa fina preparativa (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O/hexano 5:1:4), aislándose el compuesto **273** (8.1 mg, 19%) como un sólido amarillo.

Datos espectroscópicos de **273**:

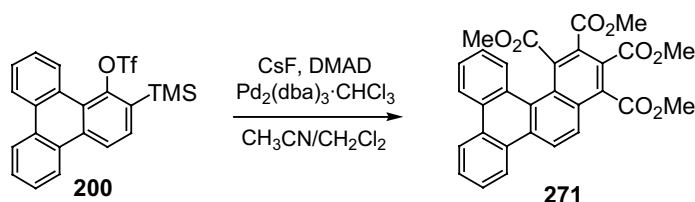
**<sup>1</sup>H-RMN** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.81-8.66 (m, 5H), 8.63 (d, *J* = 8.2 Hz, 1H), 8.55 (d, *J* = 8.7 Hz, 1H), 8.48 (d, *J* = 7.9 Hz, 1H), 8.29 (s, 1H), 8.16-8.09 (m, 2H), 7.85-7.59 (m, 7H), 7.55 (dd, *J* = 8.1, 7.2 Hz, 1H), 7.13 (dd, *J* = 7.7, 7.3 Hz, 1H), 4.07 (s, 3H), 3.16 (s, 3H) ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 169.4 (C), 168.5 (C), 134.5 (C), 133.2 (C), 131.6 (C), 131.5 (C), 131.0 (C), 130.8 (C), 130.4 (2C), 130.2 (C), 130.0 (C), 129.9 (CH), 129.5 (CH), 129.3 (C), 129.2 (C), 129.0 (CH), 128.9 (C), 128.3 (2C), 128.0 (CH), 127.7 (CH), 127.5 (2CH), 127.4 (C), 127.3 (CH), 127.1 (C), 127.0 (CH), 126.7 (CH), 125.8 (CH), 125.4 (C), 124.7 (CH), 124.1 (CH), 123.7 (CH), 123.6 (CH), 123.3 (4CH), 122.9 (CH), 120.2 (CH), 53.1 (CH<sub>3</sub>), 52.2 (CH<sub>3</sub>) ppm.

**EM** (IQ<sup>+</sup>, *m/z* (%): 594 (M<sup>+</sup>, 81), 563 (19), 531 (100).

**EM alta resolución** (IQ<sup>+</sup>) para C<sub>42</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, calculado: 594.1831, encontrado: 594.1852.

#### 5.49. Preparación del benzo[*g*]criseno-11,12,13,14-tetracarboxilato de tetrametilo (**271**)



Se siguió el procedimiento experimental general descrito para la cocicloaddición de una unidad de arino (**198**) y dos unidades de DMAD (procedimiento III-B), empleando el triflato **200** (75 mg, 0.17 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  (18 mg, 0.018 mmol), DMAD (0.15 mL, 1.19 mmol) y CsF anhidro (78 mg, 0.51 mmol) en  $\text{CH}_3\text{CN/CH}_2\text{Cl}_2$  4:1 (3.3 mL). El residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Et}_2\text{O/CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano 1:1:2), obteniéndose el benzo[*g*]criseno-1,2,3,4-tetracarboxilato de tetrametilo (**271**, 62 mg, 72%) como un sólido amarillo (p.f.: 187-190°C).

Datos espectroscópicos de **271**:

**$^1\text{H}$ -RMN** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 8.66-8.59 (m, 3H), 8.54 (d,  $J = 7.4$  Hz, 1H), 8.09 (d,  $J = 8.0$  Hz, 1H), 8.03 (d,  $J = 9.0$  Hz, 1H), 7.73-7.69 (m, 2H), 7.63 (dd,  $J = 7.4$  Hz, 1H), 7.52 (dd,  $J = 7.5$  Hz, 1H), 4.09 (s, 3H), 3.98 (s, 3H), 3.96 (s, 3H), 3.12 (s, 3H) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -RMN** (62.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 168.1 (C), 167.5 (C), 167.0 (C), 165.9 (C), 134.4 (C), 132.6 (C), 131.7 (C), 130.8 (C), 130.6 (C), 130.3 (C), 129.9 (C), 129.3 (C), 128.5 (C), 128.4 (C), 128.3 (CH), 128.2 (CH), 127.7 (CH), 127.6 (C), 127.3 (CH), 126.6 (CH), 125.3 (C), 124.3 (CH), 124.2 (CH), 124.0 (CH), 123.2 (2CH), 53.3 ( $\text{CH}_3$ ), 53.2 ( $\text{CH}_3$ ), 53.1 ( $\text{CH}_3$ ), 52.3 ( $\text{CH}_3$ ) ppm.

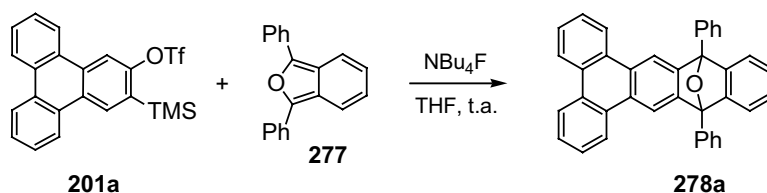
**EM** ( $\text{IE}^+$ ,  $m/z$  (%): 510 ( $\text{M}^+$ , 23), 447 (12), 420 (31), 419 (100), 401 (5), 302 (12), 274 (25).

**EM alta resolución** ( $\text{IE}^+$ ) para  $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_8$ , calculado: 510.1315, encontrado: 510.1310.

**IR** (KBr): 1737 (banda ancha)  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 342 (8650), 311 (36300), 269 (35800), 262 (37000  $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$ ) nm.

### 5.50. Síntesis del 10,15-epoxi-10,15-difenil-10,15-dihidrodibenzo[*a,c*]tetraceno (**278a**)



Sobre una disolución del triflato **201a** (25 mg, 0.056 mmol) y 1,3-difenilisobenzofurano (**277**, 23 mg, 0.084 mmol) en THF (1 mL) a 0°C se añadió NBu<sub>4</sub>F (80 µL, 1 M en THF, 0.080 mmol) gota a gota. Se mantuvo la agitación a t.a. durante 1 h, y a continuación se añadió H<sub>2</sub>O (2 mL) y Et<sub>2</sub>O (2 mL). Se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con Et<sub>2</sub>O (3 x 5 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano 1:3), obteniéndose el 10,15-epoxi-10,15-difenil-10,15-dihidrodibenzo[*a,c*]tetraceno (**278a**, 18 mg, 65 %) como un sólido blanco [p.f.: 245°C (desc.)].

Datos espectroscópicos de **278a**:

**<sup>1</sup>H-RMN** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.59 (m, 2H), 8.57 (s, 2H), 8.50 (m, 2H), 8.13 (d, *J* = 7.5 Hz, 4H), 7.71 (dd, *J* = 7.7 Hz, 4H), 7.63-7.56 (m, 6H), 7.47 (m, 2H), 7.09 (m, 2H) ppm.

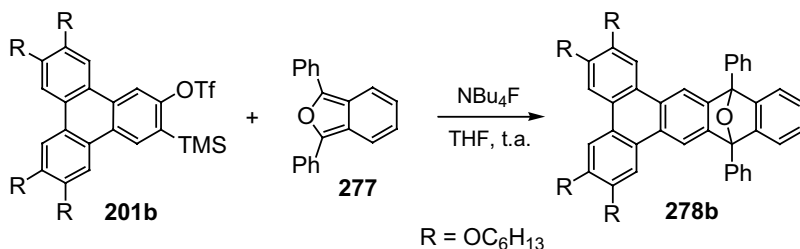
**<sup>13</sup>C-RMN** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 149.9 (2C), 148.7 (2C), 134.9 (2C), 129.8 (2C), 129.7 (2C), 129.0 (4CH), 128.5 (2CH), 127.9 (2C), 127.1 (4CH), 127.02 (2CH), 126.99 (2CH), 126.1 (2CH), 123.3 (2CH), 123.2 (2CH), 120.6 (2CH), 115.1 (2CH), 90.7 (2C) ppm.

**EM** (IE<sup>+</sup>) *m/z* (%): 496 (M<sup>+</sup>, 75), 480 (27), 419 (32), 392 (30), 391 (91).

**EM alta resolución** (IE<sup>+</sup>) para C<sub>38</sub>H<sub>23</sub>O, calculado: 496.1827, encontrado: 496.1831.

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>), λ<sub>max</sub> (ε): 352 (4000), 314 (sh, 10000), 301 (sh, 14000), 270 (68300), 263 (sh, 54800 mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>) nm.

### 5.51. Preparación del 10,15-epoxi-2,3,6,7-tetrakis(hexiloxi)-10,15-difenil-10,15-dihidro-dibenzo[a,c]tetraceno (**278b**)



Sobre una disolución del triflato **201b** (93 mg, 0.11 mmol) y 1,3-difenilisobenzofurano (**277**, 45 mg, 0.16 mmol) en THF seco (2 mL) enfriada a 0°C se añadió, gota a gota, NBu<sub>4</sub>F (140 µL, 1 M en THF, 0.14 mmol) gota a gota. Se mantuvo la agitación a t.a. durante 1 h, y a continuación se añadió H<sub>2</sub>O (2 mL) y Et<sub>2</sub>O (2 mL). Se separaron las fases y la fase acuosa se extrajo con Et<sub>2</sub>O (3 x 3 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; hexano; luego Et<sub>2</sub>O/hexano, de 1:9 a 1:3), aislándose el 10,15-epoxi-2,3,6,7-tetrakis(hexiloxi)-10,15-difenil-10,15-dihidro-dibenzo[a,c]tetraceno (**278b**, 53 mg, 54 %) como un sólido blanco (p.f.: 114-116°C).

Datos espectroscópicos de **278b**:

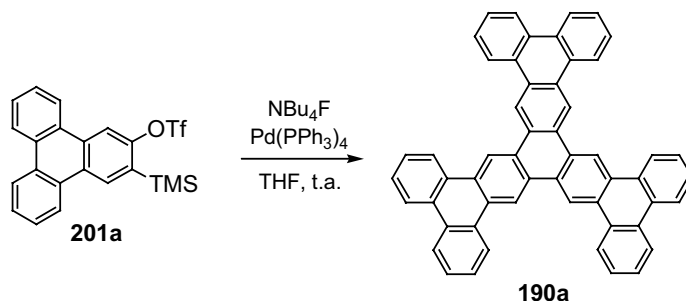
**<sup>1</sup>H-RMN** (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 8.38 (s, 2H), 8.12 (d, *J* = 7.1 Hz, 4H), 7.88 (s, 2H), 7.79 (s, 2H), 7.68 (dd, *J* = 7.4 Hz, 4H), 7.58 (m, 2H), 7.46 (m, 2H), 7.07 (m, 2H), 4.24-4.16 (m, 8H), 1.98-1.86 (m, 8H), 1.59-1.52 (m, 8H), 1.42-1.37 (m, 16H), 0.97-0.90 (m, 12H) ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 150.1 (2C), 149.6 (2C), 148.9 (2C), 147.3 (2C), 135.1 (2C), 128.9 (4CH), 128.5 (2CH), 127.3 (4CH), 126.8 (2C), 126.0 (2CH), 124.5 (2C), 123.8 (2C), 120.6 (2CH), 114.8 (2CH), 107.8 (2CH), 106.7 (2CH), 90.8 (2C), 69.7 (2CH<sub>2</sub>), 69.5 (2CH<sub>2</sub>), 31.7 (4CH<sub>2</sub>), 29.35 (2CH<sub>2</sub>), 29.31 (2CH<sub>2</sub>), 25.8 (4CH<sub>2</sub>), 22.7 (4CH<sub>2</sub>), 14.0 (4CH<sub>3</sub>) ppm.

**EM** (FAB<sup>+</sup>), *m/z* (%): 898 (M<sup>+</sup>+1, 100), 897 (M<sup>+</sup>, 83).

**EM alta resolución** (MALDI-TOF) para C<sub>62</sub>H<sub>73</sub>O<sub>5</sub>, calculado: 897.5453, encontrado: 897.5488.

**UV/Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 352 (7800), 326 (sh, 13100), 311 (22900), 286 (96700), 276 (sh, 76100), 265 (59700), 252 (50600  $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ) nm.

5.52. Síntesis del hexabenzo[*a,c,k,m,u,w*]trinaftileno (**190a**)

Sobre una disolución de  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  (12 mg, 0.010 mmol) en THF seco (2.3 mL) contenida en un matraz Schlenk bajo atmósfera de argón, se añadieron, sucesivamente, el triflato **201a** (45 mg, 0.10 mmol) y  $\text{NBu}_4\text{F}$  (150  $\mu\text{L}$ , 1 M en THF, 0.15 mmol) gota a gota. Terminada la adición se observó la precipitación de un sólido que se filtró y se lavó sucesivamente con hexano (3 mL), EtOH (3 mL) y  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  ( $2 \times 3$  mL), obteniéndose el hexabenzotriptycene (**190a**, 4 mg, 18%) como un sólido grisáceo extremadamente insoluble en los disolventes orgánicos comunes (p.f. > 275°C).

Datos espectroscópicos de **190a**:

**$^1\text{H-RMN}$**  (750 MHz, 363K,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ),  $\delta$ : 10.08 (s, 6H), 9.07 (d,  $J = 7.6$  Hz, 6H), 8.76 (d,  $J = 8.0$  Hz, 6H), 7.91 (dd,  $J = 8.5$  Hz, 6H), 7.83 (dd,  $J = 8.5$  Hz, 6H) ppm.

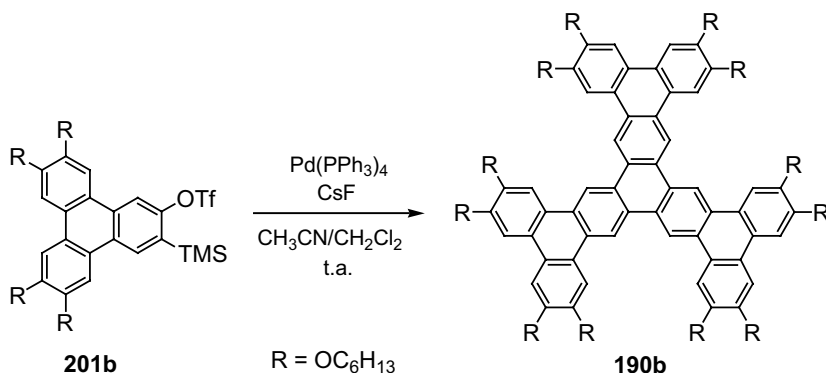
**EM** ( $\text{FAB}^+$ )  $m/z$  (%): 678 ( $\text{M}^+$ , 100), 339 (49).

**EM alta resolución** ( $\text{FAB}^+$ ) para  $\text{C}_{54}\text{H}_{30}$ , calculado: 678.2348, encontrado: 678.2343.

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 352 (12500), 334 (19400), 320 (20800), 286 (20200), 264 (19900), 234 ( $16300 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ) nm.



**5.53. Preparación del 2,3,6,7,12,13,16,17,22,23,26,27-dodecakis(hexiloxi)hexabenzo[*a,c,k,m,u,w*]trinaftileno (**190b**)**



Sobre una disolución del triflato **201b** (50 mg, 0.059 mmol) y  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (6.9 mg, 6  $\mu\text{mol}$ ) en  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3:1 (6 mL), se añadió CsF anhidro (27 mg, 0.18 mmol) finamente pulverizado. La mezcla se agitó durante 14 h a t.a. y el disolvente se eliminó bajo presión reducida. El residuo resultante se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$ , de 1:2 a 3:1), aislándose **190b** (10.5 mg, 28 %) como un sólido amarillo pálido [p.f.: 170-250°C (desc.)<sup>163</sup>].

Datos espectroscópicos de **190b**:

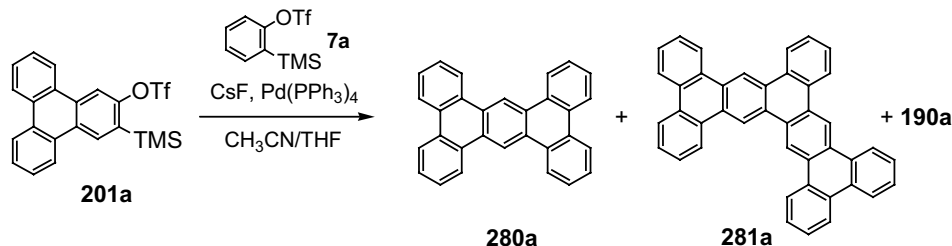
**<sup>1</sup>H-RMN** (300 MHz, 298K,  $\text{CDCl}_3$ , 4.3 mM),  $\delta$ : 9.63 (s, 6H), 8.27 (s, 6H), 7.81 (s, 6H), 4.37 (t,  $J = 5.9$  Hz, 12H), 4.25 (t,  $J = 6.5$  Hz, 12H), 2.02-1.95 (m, 24H), 1.67-1.60 (m, 24H), 1.48-1.36 (m, 48H), 1.00-0.88 (m, 36H) ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 149.9 (6C), 149.0 (6C), 128.1 (6C), 128.0 (6C), 124.6 (6C), 123.7 (6C), 116.8 (6CH), 107.8 (6CH), 107.0 (6CH), 69.5 (6CH<sub>2</sub>), 69.4 (6CH<sub>2</sub>), 32.0 (6CH<sub>2</sub>), 31.8 (6CH<sub>2</sub>), 29.7 (12CH<sub>2</sub>), 26.2 (6CH<sub>2</sub>), 26.0 (6CH<sub>2</sub>), 22.8 (12CH<sub>2</sub>), 14.11 (6CH<sub>3</sub>), 14.08 (6CH<sub>3</sub>) ppm.

**EM** (MALDI-TOF),  $m/z$  (%): 1880.6 ( $\text{M}^+$ , 100).

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 378 (49900), 357 (71400), 325 (68200), 315 (65800), 286 (65200), 279 (66300), 271 (sh, 64500  $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$ ) nm.

<sup>163</sup> Yatabe, T.; Harbison, M. A.; Brand, J. D.; Wagner, M.; Müllen, K.; Samori, P.; Rabe, J. P. *J. Mater. Chem.*, **2000**, 10, 1519.

5.54. Síntesis del fenantro[9,10*b*]trifenileno (**280a**)

Sobre una disolución de **201a** (31 mg, 0.070 mmol), **7a** (83 mg, 0.28 mmol) y  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  (40 mg, 0.035 mmol) en  $\text{CH}_3\text{CN/THF}$  4:1 (1.4 mL), se añadió CsF anhidro y finamente pulverizado (159 mg, 1.05 mmol), y la mezcla se agitó a t.a. durante 14 h. A la suspensión resultante se le añadió  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 mL) y se centrifugó. El sólido aislado se lavó con  $\text{H}_2\text{O}$  (2 mL) y  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (2 x 2 mL) obteniéndose una mezcla extremadamente insoluble en los disolventes orgánicos comunes de los compuestos **280a**, **281a** y **190a** (16 mg, **280a** mayoritario por  $^1\text{H-RMN}$ ).

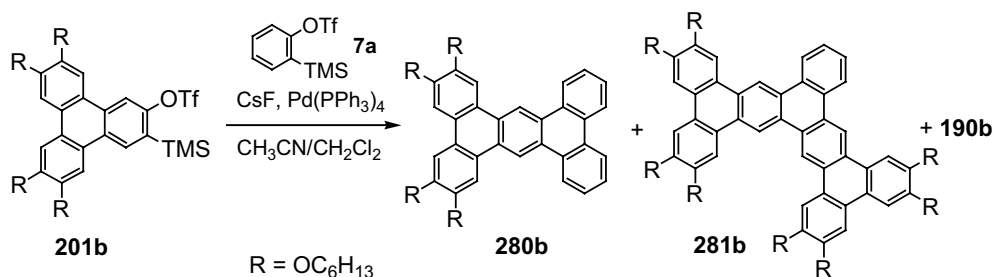
Datos espectroscópicos del sólido:

$^1\text{H-RMN}$  (**280a**, 750 MHz, 353K,  $\text{C}_2\text{D}_2\text{Cl}_4$ ),  $\delta$ : 9.92 (s, 2H), 8.98 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4H), 8.72 (d,  $J = 8.0$  Hz, 4H), 7.81 (dd,  $J = 7.4$  Hz, 4H), 7.76 (dd,  $J = 7.4$  Hz, 4H) ppm.

EM (MALDI-TOF),  $m/z$  (%): 678 (**190a**, 40), 528 (**281a**, 100), 378 (**280a**, 48).

UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 381 (690), 360 (1400), 332 (6000), 304 (sh, 10300), 294 (12100), 259 ( $9100 \text{ mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ) nm.<sup>226</sup>

<sup>226</sup> Anhalt, J. P.; White, E. H. *Tetrahedron*, **1972**, 28, 2921. UV/Vis ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$ : 382, 362, 333, 304 (sh), 294 nm.

5.55. Síntesis del 2,3,6,7-tetrakis(hexiloxi)fenantro[9,10-*b*]trifenileno (**280b**)

Sobre una disolución de **201b** (59 mg, 0.070 mmol), **7a** (83 mg, 0.28 mmol) y  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (40 mg, 0.035 mmol) en  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3:1 (1.4 mL) se añadió CsF anhidro (159 mg, 1.05 mmol) finamente pulverizado, y la mezcla se agitó a t.a. durante 14 h. El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el residuo resultante se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ; hexano,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano, de 1:3 a 1:1), aislándose el 2,3,6,7-tetrakis(hexiloxi)fenantro[9,10-*b*]trifenileno como un sólido blanco (**280b**, 23 mg, 42%; p.f.: 190-193°C), el 2,3,6,7,16,17,20,21-octakis(hexiloxi)pentabenz[o,*a,c,h,m,o*]-pentafeno como un sólido amarillo pálido (**281b**, 4 mg, 9%; p.f.: 95-217°C<sup>253</sup>) y el trímero **190b** (0.6 mg, 2%).

Datos espectroscópicos de **280b**:

**<sup>1</sup>H-RMN** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 9.63 (s, 2H), 8.87 (dd,  $J = 8.1, 1.1$  Hz, 2H), 8.66 (dd,  $J = 8.1, 1.1$  Hz, 2H), 8.26 (s, 2H), 7.85 (s, 2H), 7.77-7.66 (m, 4H), 4.36 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4H), 4.27 (t,  $J = 6.6$  Hz, 4H), 2.07-1.92 (m, 8H), 1.71-1.59 (m, 8H), 1.49-1.38 (m, 16H), 1.00-0.93 (m, 12H) ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 150.0 (2C), 149.2 (2C), 130.1 (2C), 130.0 (2C), 128.2 (2C), 127.8 (2C), 127.35 (2CH), 127.29 (2CH), 124.7 (2C), 123.7 (2C), 123.5 (2CH), 123.3 (2CH), 117.0 (2CH), 107.9 (2CH), 107.4 (2CH), 69.8 (2CH<sub>2</sub>), 69.7 (2CH<sub>2</sub>), 31.8 (2CH<sub>2</sub>), 31.7 (2CH<sub>2</sub>), 29.5 (2CH<sub>2</sub>), 29.4 (2CH<sub>2</sub>), 25.94 (2CH<sub>2</sub>), 25.88 (2CH<sub>2</sub>), 22.71 (2CH<sub>2</sub>), 22.68 (2CH<sub>2</sub>), 14.07 (4CH<sub>3</sub>) ppm.

**EM** ( $\text{FAB}^+$ ),  $m/z$  (%): 778 ( $\text{M}^+$ , 100).

<sup>253</sup> Un amplio intervalo de temperaturas durante la medida del punto de fusión es característico de los cristales líquidos.

**EM alta resolución** (FAB<sup>+</sup>) para C<sub>54</sub>H<sub>66</sub>O<sub>4</sub> calculado: 778.4961, encontrado: 778.4967.

**UV/Vis** (CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 336 (sh, 39900), 319 (52300), 301 (75700), 275 (sh, 50100), 266 (52900 mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>) nm.

Datos espectroscópicos de **281b**:

**<sup>1</sup>H-RMN** (300 MHz, 298K, CDCl<sub>3</sub>, 5.0 mM),  $\delta$ : 9.51 (s, 2H), 9.38 (s, 2H), 8.73 (m, 2H), 8.22 (s, 2H), 8.07 (s, 2H), 7.81 (s, 2H), 7.76 (s, 2H), 7.73 (m, 2H), 4.38 (t,  $J$  = 6.1 Hz, 4H), 4.31 (t,  $J$  = 6.6 Hz, 4H), 4.26 (t,  $J$  = 6.7 Hz, 4H), 4.22 (t,  $J$  = 6.3 Hz, 4H), 2.04-1.95 (m, 16H), 1.70-1.59 (m, 16H), 1.47-1.39 (m, 32H), 1.01-0.91 (m, 24H) ppm.

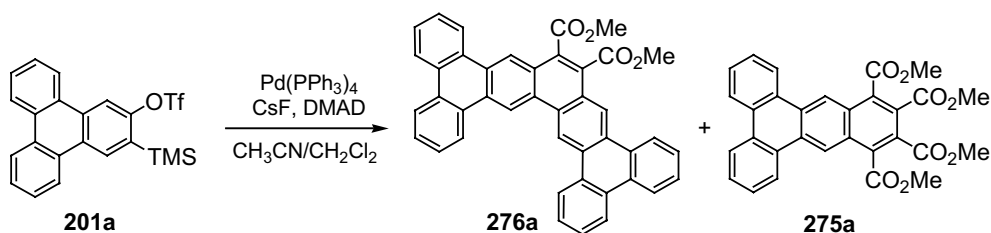
**<sup>13</sup>C-RMN** (75 MHz, 298K, CDCl<sub>3</sub>, 15.1 mM),  $\delta$ : 150.1 (2C), 149.95 (2C), 149.88 (2C), 149.5 (2C), 148.9 (2C), 148.8 (2C), 130.2 (2C), 127.8 (2C), 127.6 (2C), 127.4 (2C), 127.0 (2CH), 124.7 (2C), 124.1 (2C), 123.5 (2C), 123.3 (2CH), 116.6 (2CH), 116.3 (2CH), 108.1 (2CH), 107.1 (2CH), 107.0 (2CH), 106.8 (2CH), 69.6 (2CH<sub>2</sub>), 69.4 (4CH<sub>2</sub>), 69.3 (2CH<sub>2</sub>), 31.95 (2CH<sub>2</sub>), 31.85 (2CH<sub>2</sub>), 31.80 (4CH<sub>2</sub>), 29.9 (2CH<sub>2</sub>), 29.6 (2CH<sub>2</sub>), 29.54 (2CH<sub>2</sub>), 29.48 (2CH<sub>2</sub>), 29.2 (2CH<sub>2</sub>), 26.03 (2CH<sub>2</sub>), 25.98 (2CH<sub>2</sub>), 25.90 (2CH<sub>2</sub>), 22.75 (4CH<sub>2</sub>), 22.71 (4CH<sub>2</sub>), 14.11 (4CH<sub>3</sub>), 14.08 (4CH<sub>3</sub>) ppm.

**EM** (MALDI-TOF),  $m/z$  (%): 1329 (M<sup>+</sup>, 100).

**EM alta resolución** (MALDI-TOF) para C<sub>90</sub>H<sub>120</sub>O<sub>8</sub>, calculado: 1328.8978, encontrado: 1328.8975.

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 380 (sh, 34600), 350 (68900), 324 (sh, 73300), 310 (93900), 284 (87600), 257 (sh, 68500 mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>) nm.

### 5.56. Preparación del tetrabenzo[*a,c,m,o*]pentafeno-10,11-dicarboxilato de dimetilo (**276a**)



Se siguió el procedimiento experimental general de cocicloaddición de dos unidades de arino con una unidad de DMAD previamente descrita (procedimiento III-A), empleando el triflato **201a** (103 mg, 0.23 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (27 mg, 0.023 mmol), DMAD (40 µL, 0.32 mmol) y CsF anhidro (140 mg, 0.92 mmol) finamente pulverizado en CH<sub>3</sub>CN/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 3:1 (6.5 mL, 0.035 M). La suspensión resultante se concentró bajo presión reducida, el residuo se redisolvió en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y se filtró a vacío. El sólido filtrado se lavó con una mezcla MeOH/H<sub>2</sub>O 1:4 (5 x 2 mL) obteniéndose el tetrabenzo[*a,c,m,o*]pentafeno-10,11-dicarboxilato de dimetilo (**276a**, 77 mg, 56 %) como un sólido amarillo, marcadamente insoluble [p.f.: 220°C (desc.)]. La purificación por cromatografía en columna de la fase orgánica (SiO<sub>2</sub>; Et<sub>2</sub>O/CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano 2:1:1) proporcionó además **275a** (19 mg, 16 %) como un sólido amarillo.

#### Datos espectroscópicos de **276a**:

**<sup>1</sup>H-RMN** (500 MHz, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>), δ: 9.87 (s, 2H), 9.32 (s, 2H), 8.91 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H), 8.60 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H), 8.54 (d, *J* = 7.1 Hz, 2H), 7.86 (dd, *J* = 7.4 Hz, 2H), 7.77 (dd, *J* = 7.3 Hz, 2H), 7.72-7.66 (m, 4H), 4.23 (s, 6H) ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN** (125 MHz, 373K, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>), δ: 168.1 (2C), 130.7 (2C), 130.4 (2C), 130.2 (2C), 129.9 (2C), 129.5 (4C), 129.4 (2C), 129.3 (2C), 128.2 (2CH), 127.9 (2CH), 127.6 (4CH), 126.0 (2C), 123.7 (2CH), 123.6 (4CH), 123.3 (2CH), 121.8 (2CH), 117.0 (2CH), 52.7 (2CH<sub>3</sub>) ppm.

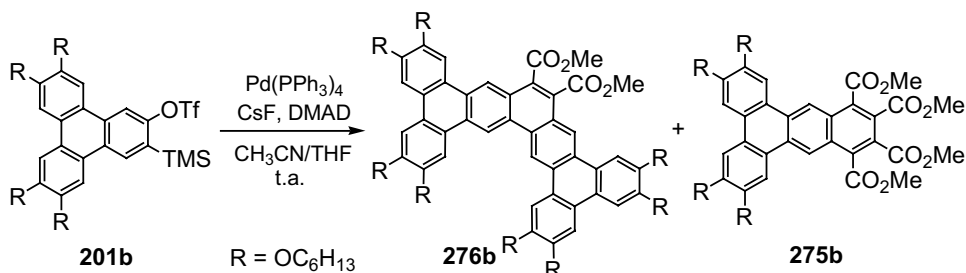
**EM** (FAB<sup>+</sup>), *m/z* (%): 594 (M<sup>+</sup>, 100).

**EM alta resolución** (FAB<sup>+</sup>) para C<sub>42</sub>H<sub>26</sub>O<sub>4</sub>, calculado: 594.1831, encontrado: 594.1820.

**IR** (KBr): 1730 cm<sup>-1</sup>.

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 379 (10600), 353 (20100), 335 (26200), 320 (19300), 274 (27600  $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ) nm.

**5.57. Preparación del 2,3,6,7,14,15,18,19-octakis(hexiloxi)tetrabenzo[a,c,m,o]pentafeno-10,11-dicarboxilato de dimetilo (276b)**



Se siguió el procedimiento experimental general para la cocicloaddición de dos unidades de arino con una unidad de DMAD anteriormente descrito (procedimiento III-A), empleando el triflato **201b** (100 mg, 0.12 mmol), DMAD (32  $\mu\text{L}$ , 0.26 mmol),  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  (13.6 mg, 12  $\mu\text{mol}$ ) y  $\text{CsF}$  anhidro finamente pulverizado (108 mg, 0.72 mmol) en  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{THF}$  10.5:1 (7.4 mL). La suspensión amarilla resultante se vertió sobre una mezcla  $\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  1:2 (15 mL). Las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 10 mL). Las fases orgánicas combinadas se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$  2:1; luego  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}/\text{hexano}$ , de 2:1:17 a 6:1:13), aislándose los compuestos **276b** (53 mg, 65%) y **275b** (19 mg, 18%) como sólidos amarillos [p.f. de **276b** (DSC): Cr 93.4°C (21.1 KJ/mol) Col<sub>ho</sub> 252.8°C (4.2 KJ/mol) l].

**Datos espectroscópicos de 276b:**

**$^1\text{H}$ -RMN** (500 MHz, 293K,  $\text{CDCl}_3$ , 3.7 mM),  $\delta$ : 9.78 (s, 2H), 9.10 (s, 2H), 8.40 (s, 2H), 7.94 (s, 2H), 7.83 (s, 2H), 7.77 (s, 2H), 4.46 (t,  $J = 5.9$  Hz, 4H), 4.28 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4H), 4.25-4.20 (m, 8H), 4.12 (s, 6H), 2.05-1.94 (m, 16H), 1.64-1.57 (m, 16H), 1.46-1.39 (m, 32H), 0.98-0.92 (m, 24H) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -RMN** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 168.7 (2C), 150.1 (2C), 149.1 (2C), 148.7 (2C), 148.5 (2C), 129.5 (2C), 128.4 (2C), 128.0 (2C), 127.4 (2C), 125.0 (2C), 124.4 (2C), 123.6 (2C), 123.2 (2C), 123.0 (2C), 120.7 (2CH), 115.8 (2CH), 108.3 (2CH), 106.2 (4CH), 106.0 (2CH), 69.4 (2CH<sub>2</sub>), 69.2 (2CH<sub>2</sub>), 69.1 (2CH<sub>2</sub>), 68.4 (2CH<sub>2</sub>), 52.2 (2CH<sub>3</sub>), 32.0 (2CH<sub>2</sub>), 31.8 (6CH<sub>2</sub>), 29.7 (4CH<sub>2</sub>), 29.5 (4CH<sub>2</sub>), 26.4 (2CH<sub>2</sub>), 26.0 (2CH<sub>2</sub>), 25.9 (4CH<sub>2</sub>), 22.8 (4CH<sub>2</sub>), 22.7 (4CH<sub>2</sub>), 14.1 (8CH<sub>3</sub>) ppm.

**EM** (FAB<sup>+</sup>), *m/z* (%): 1395 (M<sup>+</sup>, 100).

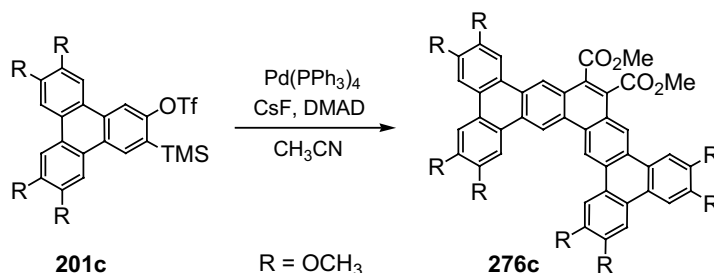
**EM alta resolución** (MALDI-TOF) para C<sub>90</sub>H<sub>122</sub>O<sub>12</sub>, calculado: 1394.8931, encontrado: 1394.8862.

**IR** (Csl): 2925, 2856, 1717, 1264 cm<sup>-1</sup>.

**UV/Vis** (CHCl<sub>3</sub>), λ<sub>max</sub> (ε): 415 (18000), 380 (53000), 362 (67500), 300 (85500), 279 (sh, 57100), 265 (57500 mol<sup>-1</sup> dm<sup>3</sup> cm<sup>-1</sup>) nm.



### 5.58. Síntesis del 2,3,6,7,14,15,18,19-octakis(metoxi)tetrabenzo[*a,c,m,o*]pentafeno-10,11-dicarboxilato de dimetilo (276c)



Se siguió el procedimiento experimental general para la coccicloadición de dos unidades de arino con una unidad de DMAD anteriormente descrito (procedimiento III-A), empleando el triflato **201c** (42 mg, 0.074 mmol), Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (8.0 mg, 7.2 μmol), DMAD (12 μL, 0.10 mmol) y CsF anhidro (33 mg, 0.22 mmol) finamente pulverizado en CH<sub>3</sub>CN (1.8 mL). El disolvente se eliminó bajo presión reducida y el sólido obtenido se lavó con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 x 5 mL) y se centrifugó. A continuación se suspendió en CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL) y se lavó con H<sub>2</sub>O (20 mL). La fase acuosa se extrajo con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (5 x 20 mL), y el conjunto de fases orgánicas se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida, aislándose un sólido amarillo. El sólido se lavó con DMSO (3 x 2 mL) y se centrifugó. De esta forma se aisló el compuesto **276c** (16.3 mg, 78%) como un sólido amarillo de baja solubilidad.

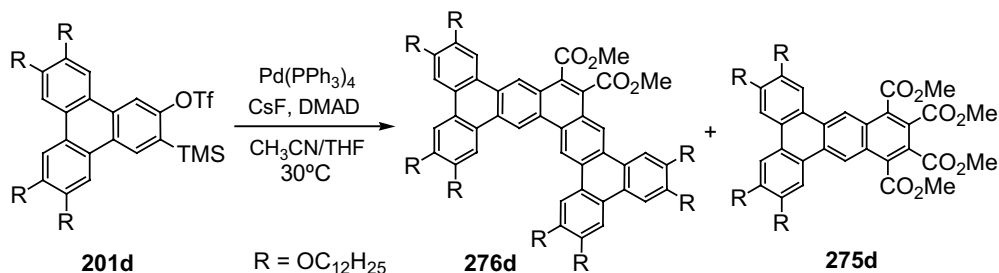
#### Datos espectroscópicos de **276c**:

**<sup>1</sup>H-RMN** (500 MHz, 393K, C<sub>2</sub>D<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>), δ: 9.98 (s, 2H), 9.33 (s, 2H), 8.46 (s, 2H), 8.16 (s, 2H), 7.96 (s, 2H), 7.92 (s, 2H), 4.29 (s, 6H), 4.23 (s, 6H), 4.21 (s, 6H), 4.20 (s, 6H), 4.19 (s, 6H) ppm.

**EM** (MALDI-TOF), *m/z* (%): 834 (M<sup>+</sup>, 100), 1691 [(M<sub>2</sub>+ Na)<sup>+</sup>, 0.2].

**EM alta resolución** (MALDI-TOF) para C<sub>50</sub>H<sub>42</sub>O<sub>12</sub>, calculado: 834.2671, encontrado: 834.2688.

**5.59. Síntesis del 2,3,6,7,14,15,18,19-octakis(dodeciloxi)tetrabenzo[a,c,m,o]pentafeno-10,11-dicarboxilato de dimetilo (276d)**



Sobre una disolución del triflato **201d** (59 mg, 0.049 mmol),  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  (5.8 mg, 5.1  $\mu\text{mol}$ ) y DMAD (9.0  $\mu\text{L}$ , 0.071 mmol) en  $\text{CH}_3\text{CN/THF}$  1.05:1 (2.5 mL), se añadió CsF anhidro (42 mg, 0.30 mmol) finamente pulverizado. Al cabo de 14 h de agitación a  $30^\circ\text{C}$  bajo atmósfera de argón, el disolvente se eliminó bajo presión reducida. El residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano, de 1:1 a 3:1; luego  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; luego  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{Et}_2\text{O}$ /hexano, de 3:1:16 a 4:2:4) aislándose el 2,3,6,7,14,15,18,19-octakis(dodeciloxi)tetrabenzo[a,c,m,o]pentafeno-10,11-dicarboxilato de dimetilo (**276d**, 20 mg, 39%; p.f.:  $92\text{--}238^\circ\text{C}$ ) y el compuesto **275d** (5.8 mg, 9%) como sólidos amarillos.

**Datos espectroscópicos de 276d:**

**$^1\text{H-RMN}$**  (400 MHz, 298K,  $\text{CDCl}_3$ , 14.4 mM),  $\delta$ : 9.57 (s, 2H), 8.86 (s, 2H), 8.38 (s, 2H), 7.75 (s, 2H), 7.70 (s, 2H), 7.64 (s, 2H), 4.51 (t,  $J = 5.6$  Hz, 4H), 4.26 (t,  $J = 6.2$  Hz, 4H), 4.18 (t,  $J = 6.2$  Hz, 4H), 4.10 (t,  $J = 5.6$  Hz, 4H), 4.06 (s, 6H), 2.09-1.91 (m, 16H), 1.78-1.19 (m, 160H), 1.02-0.82 (m, 24H) ppm.

**$^{13}\text{C-RMN}$**  (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 168.7 (2C), 150.3 (2C), 149.6 (2C), 148.9 (4C), 129.7 (2C), 128.8 (2C), 128.3 (2C), 127.9 (2C), 125.2 (2C), 124.7 (2C), 124.0 (2C), 123.23 (2C), 123.19 (2C), 121.0 (2CH), 116.1 (2CH), 108.4 (2CH), 106.9 (2CH), 106.8 (4CH), 69.6 (2CH<sub>2</sub>), 69.5 (2CH<sub>2</sub>), 69.3 (2CH<sub>2</sub>), 68.8 (2CH<sub>2</sub>), 52.4 (2CH<sub>3</sub>), 32.0 (8CH<sub>2</sub>), 29.8 (24CH<sub>2</sub>), 29.75 (16CH<sub>2</sub>), 29.70 (8CH<sub>2</sub>), 29.4 (8CH<sub>2</sub>), 26.7 (2CH<sub>2</sub>), 26.4 (2CH<sub>2</sub>), 26.3 (4CH<sub>2</sub>), 22.7 (8CH<sub>2</sub>), 14.1 (8CH<sub>3</sub>) ppm.

**EM** (MALDI-TOF),  $m/z$ : 2068 ( $\text{M}^+$ , 100).

**EM alta resolución** (MALDI-TOF) para  $C_{138}H_{218}O_{12}$ , calculado: 2067.6443, encontrado: 2067.6345.

**IR** (Csl): 2956, 2925, 2854, 1711  $cm^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $CHCl_3$ ),  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ): 420 (17600), 380 (58000), 362 (75150), 330 (sh, 47190), 300 (96650), 280 (sh, 74800), 263 (69052  $mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$ ) nm.

Datos espectroscópicos de **275d**:

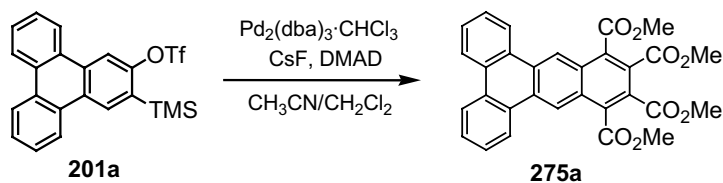
**$^1H$ -RMN** (400 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 9.13 (s, 2H), 8.05 (s, 2H), 7.78 (s, 2H), 4.29-4.21 (m, 8H), 4.12 (s, 3H), 3.96 (s, 3H), 2.08-1.82 (m, 8H), 1.63-1.52 (m, 8H), 1.47-1.21 (m, 64H), 0.88 (t,  $J = 6.9$  Hz, 12H) ppm.

**$^{13}C$ -RMN** (100 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$ : 167.6 (2C), 167.0 (2C), 150.9 (2C), 149.2 (2C), 133.6 (2C), 130.9 (2C), 127.3 (2C), 126.8 (2C), 125.3 (2C), 122.4 (2C), 119.8 (2CH), 108.2 (2CH), 107.2 (2CH), 69.6 (2CH<sub>2</sub>), 69.5 (2CH<sub>2</sub>), 53.1 (2CH<sub>3</sub>), 53.0 (2CH<sub>3</sub>), 31.9 (4CH<sub>2</sub>), 29.7 (16CH<sub>2</sub>), 29.5 (4CH<sub>2</sub>), 29.4 (8CH<sub>2</sub>), 26.2 (4CH<sub>2</sub>), 22.7 (4CH<sub>2</sub>), 14.1 (4CH<sub>3</sub>) ppm.

**EM** (MALDI-TOF),  $m/z$ : 1270  $[(M+Na)^+]$ , 22, 1247 ( $M^+$ , 100).

**IR** (Csl): 2953, 2929, 2852, 1731 (banda ancha)  $cm^{-1}$ .

### 5.60. Preparación del benzo[*b*]trifenileno-10,11,12,13-tetracarboxilato de tetrametilo (**275a**)



Se siguió el procedimiento experimental general descrito para la cocicloaddición de una unidad de arino con dos unidades de DMAD previamente descrita (procedimiento III-B), usando el triflato **201a** (99 mg, 0.22 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3\cdot\text{CHCl}_3$  (11.4 mg, 0.011 mmol), DMAD (130  $\mu\text{L}$ , 1.10 mmol) y CsF anhidro (134 mg, 0.88 mmol) en  $\text{CH}_3\text{CN}/\text{CH}_2\text{Cl}_2$  3:1 (4.4 mL). El crudo de reacción se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Et}_2\text{O}/\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{hexano}$  2:1:1), obteniéndose el benzo[*b*]trifenileno-10,11,12,13-tetracarboxilato de tetrametilo (**275a**, 62 mg, 55%) como un sólido amarillo (p.f.: 271-274°C).

Datos espectroscópicos de **275a**:

**$^1\text{H}$ -RMN** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 9.30 (s, 2H), 8.64-8.55 (m, 4H), 7.73-7.63 (m, 4H), 4.15 (s, 6H), 3.97 (s, 6H) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -RMN** (62.8 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 167.4 (2C), 166.9 (2C), 133.7 (2C), 131.4 (2C), 130.6 (2C), 129.0 (2CH), 128.7 (2C), 128.0 (2C), 127.8 (2CH), 127.4 (2C), 124.1 (2CH), 123.5 (2CH), 120.6 (2CH), 53.3 (2CH<sub>3</sub>), 53.2 (2CH<sub>3</sub>) ppm.

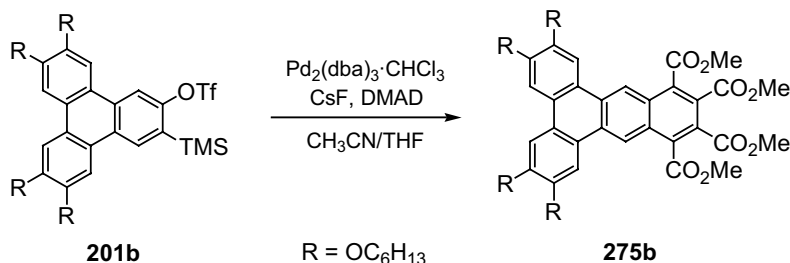
**EM** ( $\text{IE}^+$ ),  $m/z$  (%): 510 (100), 480 (20), 276 (73).

**EM alta resolución** ( $\text{IE}^+$ ) para  $\text{C}_{30}\text{H}_{22}\text{O}_8$ , calculado: 510.1315, encontrado: 510.1317.

**IR** (KBr): 1732, 1721  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 394 (6000), 371 (8600), 308 (73700), 296 (sh, 58500), 269 (sh, 37900), 257 (49000  $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$ ) nm.

### 5.61. Síntesis del 2,3,6,7-tetrakis(hexiloxi)benzo[*b*]trifenileno-10,11,12,13-tetracarboxilato de tetrametilo (**275b**)



Se siguió el procedimiento experimental general de cocicloaddición de una unidad de arino con dos unidades de DMAD previamente descrito (procedimiento III-B), usando el triflato **201b** (70 mg, 0.083 mmol), DMAD (60  $\mu\text{L}$ , 0.49 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3 \cdot \text{CHCl}_3$  (4.3 mg, 4.2  $\mu\text{mol}$ ) y CsF anhidro (59 mg, 0.39 mmol) finamente pulverizado en  $\text{CH}_3\text{CN/THF}$  5:1 (2.4 mL). La suspensión amarilla obtenida se vertió sobre una mezcla  $\text{H}_2\text{O/CH}_2\text{Cl}_2$  1:2 (15 mL). Las fases se separaron, la fase acuosa se extrajo con  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (3 x 5 mL) y las fases orgánicas combinadas se secaron sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano 2:1; luego  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Et<sub>2</sub>O/hexano, de 2:1:17 a 6:1:13), aislándose el compuesto **275b** (47 mg, 62%) como un sólido amarillo [p.f. de **275b** (DSC): 137°C (36.1 KJ/mol)].

#### Datos espectroscópicos de **275b**:

**<sup>1</sup>H-RMN** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 9.11 (s, 2H), 8.02 (s, 2H), 7.75 (s, 2H), 4.26-4.22 (m, 8H), 4.12 (s, 6H), 3.96 (s, 6H), 2.03-1.90 (m, 8H), 1.62-1.59 (m, 8H), 1.42-1.38 (m, 16H), 0.97-0.92 (m, 12H) ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 167.6 (2C), 167.0 (2C), 150.9 (2C), 149.2 (2C), 133.6 (2C), 130.9 (2C), 127.3 (2C), 126.8 (2C), 125.3 (2C), 122.4 (2C), 119.8 (2CH), 108.2 (2CH), 107.2 (2CH), 69.6 (2CH<sub>2</sub>), 69.5 (2CH<sub>2</sub>), 53.1 (2CH<sub>3</sub>), 53.0 (2CH<sub>3</sub>), 31.6 (4CH<sub>2</sub>), 29.3 (4CH<sub>2</sub>), 25.83 (2CH<sub>2</sub>), 25.81 (2CH<sub>2</sub>), 22.65 (2CH<sub>2</sub>), 22.64 (2CH<sub>2</sub>), 14.0 (4CH<sub>3</sub>) ppm.

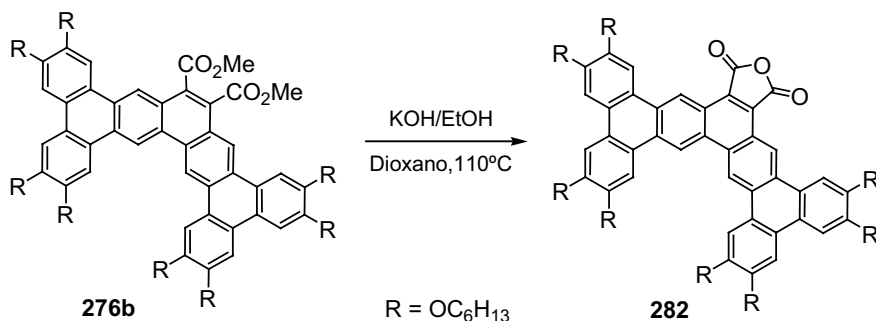
**EM** ( $\text{FAB}^+$ ),  $m/z$  (%): 910 ( $\text{M}^+$ , 100), 879 (54).

**EM alta resolución** ( $\text{FAB}^+$ ) para  $\text{C}_{54}\text{H}_{70}\text{O}_{12}$  calculado: 910.4867, encontrado: 910.4862.

**IR** (KBr): 2951, 2928, 2857, 1733, 1724  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 412 (6900), 345 (38600), 306 (38200), 298 (46800), 275 (75100), 268 (72200  $\text{mol}^{-1} \text{ dm}^3 \text{ cm}^{-1}$ ) nm.

**5.62. Preparación del anhídrido 2,3,6,7,14,15,18,19-octakis(hexiloxi)tetrabenzo[a,c,m,o]pentafeno-10,11-dicarboxílico (282)**



Sobre una suspensión del 2,3,6,7,14,15,18,19-octakis(hexiloxi)tetrabenzo[a,c,m,o]pentafeno-10,11-dicarboxilato de dimetilo (**276b**, 103 mg, 0.073 mmol) en EtOH/dioxano 1:1 (18 mL), se añadió una disolución de KOH (240 mg, 4.30 mmol) en EtOH (2.4 mL). La suspensión se sometió a calentamiento a 110°C observándose la desaparición del sólido en suspensión. Después de 140 min de reacción bajo atmósfera de argón se dejó alcanzar t.a., se añadieron Et<sub>2</sub>O (10 mL) y una disolución acuosa de HCl (10%, 15 mL) observándose el cambio de la fase orgánica a color rojo. La fase acuosa se extrajo con CHCl<sub>3</sub> (3 x 10 mL) y el conjunto de fases orgánicas se secaron sobre Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anhidro, se filtraron y se concentraron bajo presión reducida. El residuo rojo obtenido se purificó por filtración (SiO<sub>2</sub>; CHCl<sub>3</sub>) aislándose el anhídrido de ácido dicarboxílico **282** (99 mg, 100 %) como un sólido rojo [p.f. de **282** (DSC): Cr 98.9°C (37.5 KJ/mol) Col<sub>ho</sub> >350°C].

Datos espectroscópicos de **282**:

**<sup>1</sup>H-RMN** (400 MHz, 313K, CDCl<sub>3</sub>, 19.2 mM),  $\delta$ : 8.87 (s, 2H), 8.35 (s, 2H), 7.47 (s, 2H), 7.36 (s, 2H), 7.02 (s, 2H), 6.87 (s, 2H), 4.23 (t,  $J = 5.5$  Hz, 4H), 3.85 (t,  $J = 5.8$  Hz, 4H), 3.84 (t,  $J = 5.6$  Hz, 4H), 3.62 (t,  $J = 6.2$  Hz, 4H), 2.05-1.96 (m, 4H), 1.87-1.68 (m, 12H), 1.56-1.33 (m, 48H), 1.03 (t,  $J = 6.9$  Hz, 6H), 1.00-0.91 (m, 18H) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -RMN** (100 MHz, 313K,  $\text{CDCl}_3$ , 19.2 mM),  $\delta$ : 163.8 (2C), 150.6 (2C), 149.6 (2C), 148.9 (2C), 148.8 (2C), 129.44 (2C), 129.35 (2C), 127.9 (2C), 127.3 (2C), 125.0 (2C), 123.5 (2C), 122.3 (2C), 122.2 (2C), 121.2 (2C), 119.2 (2CH), 115.2 (2CH), 107.2 (2CH), 106.17 (2CH), 106.16 (2CH), 105.5 (2CH), 68.9 (2CH<sub>2</sub>), 68.8 (2CH<sub>2</sub>), 68.4 (2CH<sub>2</sub>), 68.7 (2CH<sub>2</sub>), 32.3 (2CH<sub>2</sub>), 31.95 (2CH<sub>2</sub>), 31.93 (2CH<sub>2</sub>), 31.84 (2CH<sub>2</sub>), 30.3 (2CH<sub>2</sub>), 29.6 (4CH<sub>2</sub>), 29.4 (2CH<sub>2</sub>), 26.4 (2CH<sub>2</sub>), 26.0 (2CH<sub>2</sub>), 25.88 (2CH<sub>2</sub>), 25.86 (2CH<sub>2</sub>), 22.9 (2CH<sub>2</sub>), 22.74 (2CH<sub>2</sub>), 22.69 (4CH<sub>2</sub>), 14.2 (2CH<sub>3</sub>), 14.1 (4CH<sub>3</sub>), 14.0 (2CH<sub>3</sub>) ppm.

**EM** (MALDI-TOF),  $m/z$  (%): 1349 ( $\text{M}^+$ , 100).

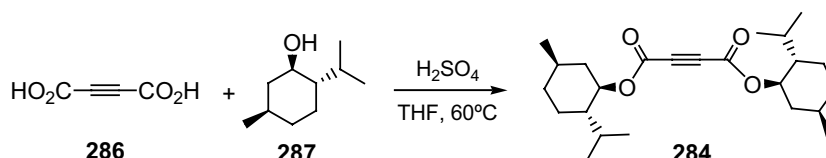
**EM alta resolución** (MALDI-TOF) para  $\text{C}_{88}\text{H}_{116}\text{O}_{11}$ , calculado: 1348.8512, encontrado: 1348.8473.

**IR** (KBr): 2955, 2926, 2855, 1828 (débil), 1758, 1736 (débil)  $\text{cm}^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $\text{CHCl}_3$ ),  $\lambda_{\text{max}}$  ( $\epsilon$ ): 496 (13700), 384 (41100), 294 (68900), 254 (45400  $\text{mol}^{-1} \text{dm}^3 \text{cm}^{-1}$ ) nm.



### 5.63. Síntesis del acetilendicarboxilato de bis[(1*R*,2*S*,5*R*)-2-isopropil-5-metilciclohexilo] (**284**)



Sobre una mezcla del ácido acetilendicarboxílico (**286**, 100 mg, 0.88 mmol) y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (24  $\mu\text{L}$ ) a 60°C se añadió (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentol (**287**, 1.10 g, 99%, 7.04 mmol) en THF seco (1.0 mL). Se mantuvo la agitación durante 4 h y a continuación se añadió otra porción de (1*R*,2*S*,5*R*)-(-)-mentol (549 mg, 3.52 mmol) y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (24  $\mu\text{L}$ ) y se dejó reaccionar durante 12 h. Una vez alcanzada t.a. se eliminó el disolvente bajo presión reducida, el residuo se disolvió en  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (10 mL) y se lavó con  $\text{H}_2\text{O}$  (10 mL). La fase orgánica se secó sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtró y se concentró a sequedad. El residuo se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Et}_2\text{O}$ /hexano 1:9), aislándose el acetilendicarboxilato de bis[(1*R*,2*S*,5*R*)-2-isopropil-5-metilciclohexilo] (**284**, 213 mg, 62%) como un sólido blanco (p.f.: 136-138°C).

#### Datos espectroscópicos de **284**:

**$^1\text{H}$ -RMN** (250 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 4.82 (dt,  $J = 11.0, 4.5$  Hz, 2H), 2.03-1.96 (m, 2H), 1.94-1.82 (m, 2H), 1.74-1.61 (m, 4H), 1.50-1.35 (m, 4H), 1.13-0.96 (m, 4H), 0.97-0.83 (m, 2H), 0.90 (d,  $J = 6.5$  Hz, 6H), 0.89 (d,  $J = 7.0$  Hz, 6H), 0.74 (d,  $J = 7.0$  Hz, 6H) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -RMN** (62.5 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 151.6 (2C), 77.6 (2CH), 74.8 (2C), 46.7 (2CH), 40.4 (2CH<sub>2</sub>), 33.9 (2CH<sub>2</sub>), 31.4 (2CH), 26.0 (2CH), 23.1 (2CH<sub>2</sub>), 21.9 (2CH<sub>3</sub>), 20.7 (2CH<sub>3</sub>), 16.0 (2CH<sub>3</sub>) ppm.

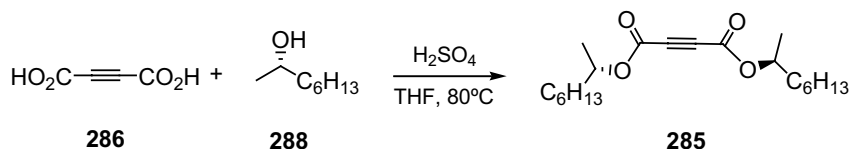
**EM** ( $\text{IQ}^+$ ),  $m/z$  (%): 391 ( $\text{M}^+ + 1$ , 19), 155 (12), 139 (100), 95 (78).

**EM alta resolución** ( $\text{IQ}^+$ ) para  $\text{C}_{24}\text{H}_{39}\text{O}_4$ , calculado: 391.2848, encontrado: 391.2843.

**IR** (KBr): 2962, 2925, 2898, 2874, 1713  $\text{cm}^{-1}$ .

**$[\alpha]_{\text{D}}$**  = -86.7° ( $c = 10.9$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

### 5.64. Preparación del acetilendicarboxilato de bis[(S)-2-octilo] (**285**)



Una mezcla de (S)-(+)-2-octanol (**288**, 1.39 mL, 99%, 8.76 mmol), ácido acetilendicarboxílico (**286**, 250 mg, 2.19 mmol) y  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado (20  $\mu\text{L}$ ) en THF seco (2 mL) se sometió a reflujo durante 12 h. Una vez alcanzada t.a. la reacción se diluyó con  $\text{Et}_2\text{O}$  (10 mL) y se lavó con  $\text{H}_2\text{O}$  (10 mL). La fase orgánica se secó sobre  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  anhidro, se filtró y se concentró bajo presión reducida, obteniéndose un aceite que se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{Et}_2\text{O}$ /hexano 5:95), aislándose el acetilendicarboxilato de bis[(S)-2-octilo] (**285**, 718 mg, 97%) como un aceite incoloro.

Datos espectroscópicos de **285**:

**$^1\text{H}$ -RMN** (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 5.08-4.96 (m, 2H), 1.71-1.45 (m, 4H), 1.30-1.22 (m, 16H), 1.26 (d,  $J = 6.2$  Hz, 6H), 0.86 (t,  $J = 6.0$  Hz, 6H) ppm.

**$^{13}\text{C}$ -RMN** (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 151.6 (2C), 76.5 (2C), 74.7 (2CH), 35.7 (2 $\text{CH}_2$ ), 31.6 (2 $\text{CH}_2$ ), 29.0 (2 $\text{CH}_2$ ), 25.2 (2 $\text{CH}_2$ ), 22.5 (2 $\text{CH}_2$ ), 19.7 (2 $\text{CH}_3$ ), 14.0 (2 $\text{CH}_3$ ) ppm.

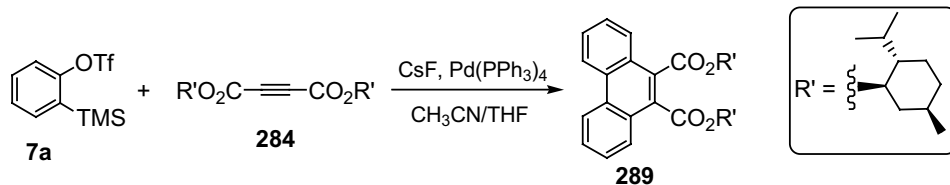
**EM** ( $\text{IQ}^+$ ),  $m/z$  (%): 339 ( $\text{M}^+ + 1$ , 100), 227 (88), 181 (24), 113 (68).

**EM alta resolución** ( $\text{IQ}^+$ ): para  $\text{C}_{20}\text{H}_{35}\text{O}_4$ , calculado: 339.2535, encontrado: 339.2531.

**IR** (Csl): 2957, 2932, 2860, 1721  $\text{cm}^{-1}$ .

**$[\alpha]_{\text{D}}$**  = +31.9° ( $c = 11.7$ ,  $\text{CHCl}_3$ ).

### 5.65. Síntesis del fenantreno-9,10-dicarboxilato de bis[(1*R*,2*S*,5*R*)-2-isopropil-5-metilciclohexilo] (**289**)



Sobre una disolución del triflato **7a** (45 mg, 0.15 mmol), acetilendicarboxilato de bis[(1*R*,2*S*,5*R*)-2-isopropil-5-metilciclohexilo] (**284**, 82 mg, 0.21 mmol) y Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (17 mg, 0.015 mmol) en CH<sub>3</sub>CN/THF 15:2 (3.4 mL) se añadió CsF (46 mg, 0.30 mmol) anhidro finamente pulverizado. Al cabo de 12 h de agitación a t.a. bajo atmósfera de argón, la suspensión se concentró bajo presión reducida y el residuo obtenido se purificó mediante cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano, de 1:9 a 3:1) aislándose trifenileno (**45**, 3.3 mg, 29%) y el fenantreno-9,10-dicarboxilato de bis[(1*R*,2*S*,5*R*)-2-isopropil-5-metilciclohexilo] (**289**, 25.5 mg, 63%) como un sólido blanco (p.f.: 151-154°C).

Datos espectroscópicos de **289**:

**<sup>1</sup>H-RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 8.71 (d,  $J$  = 8.3 Hz, 2H), 8.09 (d,  $J$  = 8.2 Hz, 2H), 7.72 (dd,  $J$  = 7.1, 1.1 Hz, 2H), 7.65 (dd,  $J$  = 7.2, 0.8 Hz, 2H), 5.08 (dt,  $J$  = 10.9, 4.3 Hz, 2H), 2.48 (d,  $J$  = 11.7 Hz, 2H), 2.16-2.06 (m, 2H), 1.79-1.46 (m, 4H), 1.28 (c,  $J$  = 11.7 Hz, 4H), 1.22-1.11 (m, 4H), 1.02 (d,  $J$  = 6.5 Hz, 6H), 0.98 (dd,  $J$  = 12.3, 3.0 Hz, 2H), 0.91 (d,  $J$  = 6.90 Hz, 6H), 0.87 (d,  $J$  = 7.02 Hz, 6H) ppm.

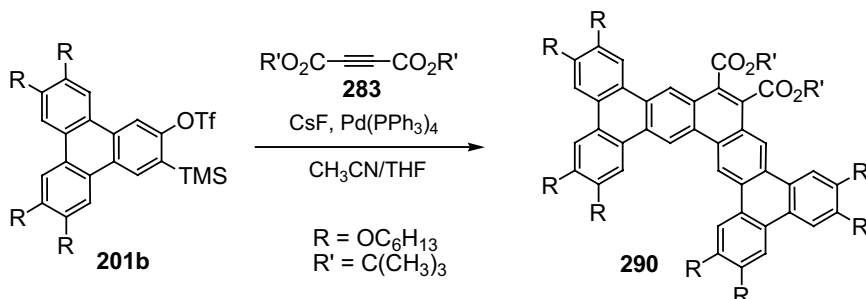
**<sup>13</sup>C-RMN** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$ : 167.9 (2C), 130.8 (2C), 130.2 (2C), 128.0 (2CH), 127.4 (2C), 127.3 (2CH), 126.7 (2CH), 122.8 (2CH), 76.7 (2CH), 46.9 (2CH), 40.6 (2CH<sub>2</sub>), 34.2 (2CH<sub>2</sub>), 31.6 (2CH), 25.6 (2CH), 23.1 (2CH<sub>2</sub>), 22.2 (2CH<sub>3</sub>), 20.9 (2CH<sub>3</sub>), 16.2 (2CH<sub>3</sub>) ppm.

**EM** (IE<sup>+</sup>),  $m/z$  (%): 542 (M<sup>+</sup>, 1), 404 (4), 266 (100).

**EM alta resolución** (IE<sup>+</sup>) para C<sub>36</sub>H<sub>46</sub>O<sub>4</sub>, calculado: 542.3396, encontrado: 542.3370.

**IR** (KBr): 2959, 2928, 2870, 1724 cm<sup>-1</sup>.

**5.66. Síntesis del 2,3,6,7,14,15,18,19-octakis(hexiloxi)tetrabenzo[a,c,m,o]pentafeno-10,11-dicarboxilato de bis(*tert*-butilo) (**290**)**



Sobre una disolución del triflato **201b** (60 mg, 0.071 mmol), acetilendicarboxilato de bis(*tert*-butilo) (**283**, 35 mg, 0.16 mmol) y  $\text{Pd(PPh}_3)_4$  (8.2 mg, 7  $\mu\text{mol}$ ) en  $\text{CH}_3\text{CN/THF}$  10.5:1 (4.4 mL) se añadió CsF anhidro (32 mg, 0.21 mmol) finamente pulverizado. Al cabo de 14 h de agitación a t.a. bajo atmósfera de argón, la suspensión resultante se concentró a sequedad. El residuo se purificó por cromatografía en columna ( $\text{SiO}_2$ ;  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /hexano, de 1:1 a 3:1; luego  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ /Et<sub>2</sub>O/hexano, de 2:1:17 a 6:1:13), aislándose el trímero **190b** (7.3 mg, 16%) y el 2,3,6,7,14,15,18,19-octakis(hexiloxi)tetrabenzo[a,c,m,o]pentafeno-10,11-dicarboxilato de bis(*tert*-butilo) (**290**, 28.2 mg, 54%) como un sólido amarillo [p.f. de **290** (DSC): Cr 153.4°C (27.8 KJ/mol) Col<sub>r</sub> 194.38°C I >200°C (desc.)].

**Datos espectroscópicos de 290:**

**<sup>1</sup>H-RMN** (400 MHz, 298K,  $\text{CDCl}_3$ , 10.8 mM),  $\delta$ : 9.67 (s, 2H), 8.66 (s, 2H), 8.55 (s, 2H), 7.85 (s, 2H), 7.69 (s, 2H), 7.54 (s, 2H), 4.66 (t,  $J = 5.7$  Hz, 4H), 4.31 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4H), 4.22 (t,  $J = 6.7$  Hz, 4H), 3.99 (t,  $J = 6.5$  Hz, 4H), 2.13-1.90 (m, 16H), 1.76 (s, 18H), 1.69-1.57 (m, 16H), 1.53-1.37 (m, 32H), 1.02-0.94 (m, 24H) ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN** (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$ : 167.5 (2C), 150.1 (2C), 149.2 (2C), 149.0 (2C), 148.8 (2C), 130.3 (2C), 128.5 (2C), 128.2 (2C), 127.6 (2C), 125.2 (2C), 124.8 (2C), 123.9 (2C), 123.5 (2C), 123.2 (2C), 120.7 (2CH), 116.2 (2CH), 108.5 (2CH), 106.78 (2CH), 106.75 (2CH), 105.9 (2CH), 82.1 (2C), 69.5 (2CH<sub>2</sub>), 69.4 (2CH<sub>2</sub>), 69.2 (2CH<sub>2</sub>), 68.8 (2CH<sub>2</sub>), 32.0 (2CH<sub>2</sub>), 31.85 (2CH<sub>2</sub>), 31.79 (4CH<sub>2</sub>), 29.9 (2CH<sub>2</sub>), 29.7 (2CH<sub>2</sub>), 29.6 (2CH<sub>2</sub>), 29.5 (2CH<sub>2</sub>), 28.5 (6CH<sub>3</sub>), 26.3 (2CH<sub>2</sub>), 26.0 (2CH<sub>2</sub>), 25.94 (2CH<sub>2</sub>), 25.90 (2CH<sub>2</sub>), 22.8 (2CH<sub>2</sub>), 22.7 (6CH<sub>2</sub>), 14.1 (8CH<sub>3</sub>) ppm.

**EM** (MALDI-TOF),  $m/z$  (%): 1479 ( $M^+$ , 83).<sup>254</sup>

**EM alta resolución** (MALDI-TOF) para  $C_{96}H_{134}O_{12}$ , calculado: 1478.9870; encontrado: 1478.9923.

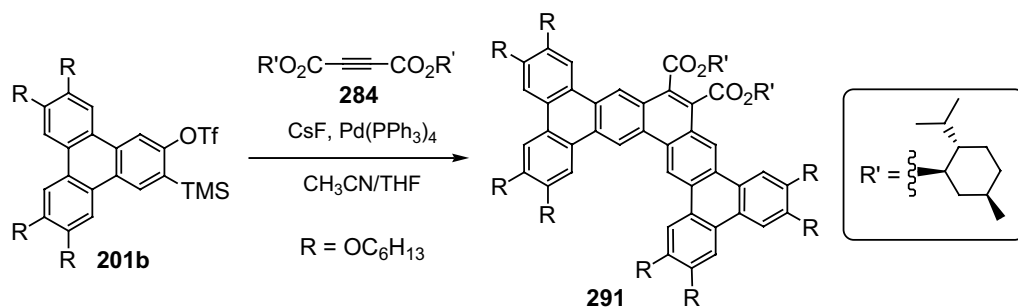
**IR** (Csl): 2926, 2857, 1714  $cm^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $CHCl_3$ ),  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ): 416 (13800), 380 (46400), 359 (63900), 346 (50180), 329 (43500), 298 (74300), 280 (58800), 257 (52700  $mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$ ) nm.

---

<sup>254</sup> Se observan además un pico a 1434 (52) y 1388 (100) que corresponden a la pérdida de los grupos metilo.

**5.67. Preparación del 2,3,6,7,14,15,18,19-octakis(hexiloxi)tetrabenzo[a,c,m,o]pentafeno-10,11-dicarboxilato de bis[(1*R*,2*S*,5*R*)-2-isopropil-5-metilciclohexilo] (**291**)**



Sobre una disolución del triflato **201b** (60 mg, 0.071 mmol), acetilendicarboxilato de bis[(1*R*,2*S*,5*R*)-2-isopropil-5-metilciclohexilo] (**284**, 61 mg, 0.16 mmol) y Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (8.2 mg, 7.1 μmol) en CH<sub>3</sub>CN/THF 10.5:1 (4.4 mL) se añadió CsF (32 mg, 0.21 mmol) anhidro finamente pulverizado. Al cabo de 14 h de agitación a t.a. bajo atmósfera de argón, el disolvente se eliminó bajo presión reducida. El residuo obtenido se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano, de 1:1 a 3:1; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O/hexano, de 2:1:17 a 6:1:13), aislándose el trimero **190b** (5.0 mg, 12%) y el compuesto **291** (44.7 mg, 76%) como un sólido amarillo [p.f. de **291** (DSC): Cr 28.4°C (7.2 KJ/mol) Col 140.8°C (25.9 KJ/mol) I].

**Datos espectroscópicos de 291:**

**<sup>1</sup>H-RMN** (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 9.96 (s, 2H), 9.23 (s, 2H), 8.41 (s, 2H), 8.15 (s, 2H), 7.91 (s, 2H), 7.89 (s, 2H), 5.20 (dt, *J* = 10.8, 4.2 Hz, 2H), 4.43 (t, *J* = 6.2 Hz, 4H), 4.34-4.24 (m, 12H), 2.72 (d, *J* = 11.4 Hz, 2H), 2.15-1.91 (m, 18H), 1.86-1.53 (m, 26H), 1.50-1.35 (m, 34H), 1.10 (d, *J* = 6.4 Hz, 6H), 0.99-0.91 (m, 32H), 0.82 (d, *J* = 7.0 Hz, 6H) ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN** (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 168.1 (2C), 150.5 (2C), 150.4 (2C), 149.3 (2C), 149.2 (2C), 130.5 (2C), 129.0 (2C), 128.7 (2C), 128.6 (2C), 125.5 (2C), 125.3 (2C), 124.9 (2C), 123.6 (2C), 123.4 (2C), 121.2 (2CH), 116.5 (2CH), 109.3 (2CH), 108.2 (2CH), 107.4 (2CH), 107.2 (2CH), 76.9 (2CH), 70.4 (2CH<sub>2</sub>), 69.7 (2CH<sub>2</sub>), 69.6 (2CH<sub>2</sub>), 69.5 (2CH<sub>2</sub>), 47.1 (2CH), 41.0 (2CH<sub>2</sub>), 34.3 (2CH<sub>2</sub>), 31.8 (2CH), 31.7 (6CH<sub>2</sub>), 29.73 (2CH<sub>2</sub>), 29.69 (2CH<sub>2</sub>), 29.4 (4CH<sub>2</sub>), 26.1 (2CH<sub>2</sub>), 25.91 (2CH<sub>2</sub>), 25.89 (4CH<sub>2</sub>), 25.8 (2CH), 23.4 (2CH<sub>2</sub>), 22.7 (8CH<sub>2</sub>), 22.2 (2CH<sub>3</sub>), 20.8 (2CH<sub>3</sub>), 16.7 (2CH<sub>3</sub>), 14.1 (8CH<sub>3</sub>) ppm.

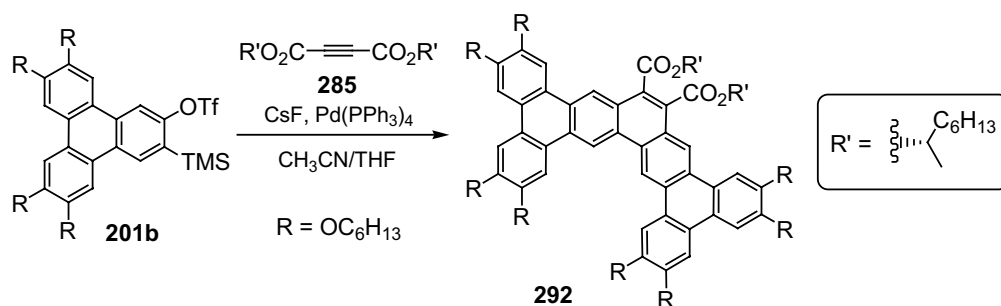
**EM** (MALDI-TOF),  $m/z$  (%): 1643 ( $M^+$ , 100).

**EM alta resolución** (MALDI-TOF) para  $C_{108}H_{154}O_{12}$ , calculado: 1643.1435, encontrado: 1643.1409.

**IR** (Csl): 2954, 2928, 2863, 1732  $cm^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $CHCl_3$ ),  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ): 410 (16475), 380 (43900), 360 (59400), 349 (sh, 48800), 330 (39500), 298 (71000), 291 (sh, 67000), 276 (sh, 56066), 260 (52300  $mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$ ) nm.

### 5.68. Síntesis del 2,3,6,7,14,15,18,19-octakis(hexiloxi)tetrabenzo[a,c,m,o]pentafeno-10,11-dicarboxilato de bis[(S)-2-octilo] (**292**)



Sobre una disolución deL triflato **201b** (50 mg, 0.059 mmol), acetilendicarboxilato de bis[(S)-2-octilo] (**285**, 44 mg, 0.13 mmol) y Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (6.8 mg, 5.9 μmol) en CH<sub>3</sub>CN/THF 10.5:1 (3.7 mL) se añadió CsF (27 mg, 0.18 mmol) anhidro finamente pulverizado. Al cabo de 14 h de agitación a t.a. bajo atmósfera de argón, el disolvente se eliminó bajo presión reducida. El residuo se purificó por cromatografía en columna (SiO<sub>2</sub>; CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/hexano, de 1:1 a 3:1; luego CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/Et<sub>2</sub>O/hexano, de 2:1:17 a 6:1:13), aislándose el compuesto **292** (34 mg, 72%) como un sólido amarillo [p.f. de **292** (DSC): Cr 101.7°C (30.6 KJ/mol) Col<sub>r</sub> 127.9°C (2.62 KJ/mol) I].

#### Datos espectroscópicos de **292**:

**<sup>1</sup>H-RMN** (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 303K, 13.1 mM), δ: 9.91 (s, 2H), 9.12 (s, 2H), 8.41 (s, 2H), 8.03 (s, 2H), 7.88 (s, 2H), 7.85 (s, 2H), 5.46-5.40 (m, 2H), 4.44 (t, *J* = 6.1 Hz, 4H), 4.30 (t, *J* = 6.5 Hz, 4H), 4.26 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H), 4.24-4.18 (t, *J* = 6.6 Hz, 4H), 2.05-1.93 (m, 18H), 1.79-1.55 (m, 24H), 1.49-1.35 (m, 40H), 1.30-1.18 (m, 8H), 1.00-0.90 (m, 24H), 0.84-0.80 (m, 6H) ppm.

**<sup>13</sup>C-RMN** (75 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ: 168.1 (2C), 150.4 (2C), 149.9 (2C), 149.4 (2C), 149.1 (2C), 130.1 (2C), 129.0 (2C), 128.6 (2C), 128.5 (2C), 125.4 (2C), 125.2 (2C), 124.5 (2C), 123.5 (2C), 123.3 (2C), 121.1 (2CH), 116.5 (2CH), 108.2 (2CH), 107.4 (2CH), 107.3 (2CH), 107.2 (2CH), 73.4 (2CH), 69.8 (2CH<sub>2</sub>), 69.64 (2CH<sub>2</sub>), 69.56 (2CH<sub>2</sub>), 69.4 (2CH<sub>2</sub>), 36.1 (2CH<sub>2</sub>), 31.84 (2CH<sub>2</sub>), 31.75 (2CH<sub>2</sub>), 31.7 (6CH<sub>2</sub>), 29.8 (2CH<sub>2</sub>), 29.5 (2CH<sub>2</sub>), 29.44 (2CH<sub>2</sub>), 29.42 (2CH<sub>2</sub>), 29.3 (2CH<sub>2</sub>), 26.1 (2CH<sub>2</sub>), 25.9 (4CH<sub>2</sub>), 25.8 (2CH<sub>2</sub>), 25.6 (2CH<sub>2</sub>), 22.7 (8CH<sub>2</sub>), 22.6 (2CH<sub>2</sub>), 20.2 (2CH<sub>3</sub>), 14.1 (8CH<sub>3</sub>), 14.0 (2CH<sub>3</sub>) ppm.

**EM** (MALDI-TOF), *m/z* (%): 1591 (M<sup>+</sup>, 100).



**EM alta resolución** (MALDI-TOF) para  $C_{104}H_{150}O_{12}$ ; calculado: 1591.1122; encontrado: 1591.1093.

**IR** (Csl): 2953, 2928, 2858, 1716  $cm^{-1}$ .

**UV/Vis** ( $CHCl_3$ ),  $\lambda_{max}$  ( $\epsilon$ ): 410 (9540), 380 (29144), 360 (40021), 349 (31820), 330 (25370), 297 (53679), 291 (sh, 52075), 276 (45870), 260 (41300  $mol^{-1} dm^3 cm^{-1}$ ) nm.



## ***CONCLUSIONES***



## 6. CONCLUSIONES

✓ En la primera parte del presente trabajo se ha llevado a cabo la síntesis eficaz de distintos triflatos de *o*-(trimetilsilil)trifenilenilo, precursores de arinos derivados del trifenileno (*trifenilinos*): el 1,2-dideshidrotrifenileno, el 2,3-dideshidrotrifenileno y varios 6,7,10,11-tetrakis(alcoxi)-2,3-dideshidrotrifenilenos.

En todos los casos, las síntesis implicaron la obtención previa de los correspondientes *orto*-bromotrifenilenoles, cada uno de los cuales requirió una estrategia sintética diferente. Así, el 2-bromo-1-trifenilenol se sintetizó mediante reacción de Diels-Alder entre el 9,10-fenantrino y furano, seguida de elaboración en medio ácido y *orto*-bromación selectiva del 1-trifenilenol, mientras que el 3-bromo-2-trifenilenol se obtuvo de forma eficaz mediante ciclodeshidrogenación promovida por  $\text{AlCl}_3/\text{CuCl}_2$  del 5'-bromo-1,1':2',1''-terfenil-4'-ol. Por otra parte, las mejores condiciones para la síntesis de los precursores de los tetrakis(alcoxi)derivados del 2,3-dideshidrotrifenileno implicaron, como etapa clave intermedia, la ciclación oxidante intermolecular entre los correspondientes 3,3',4,4'-tetrakis(alcoxi)bifenilos y el 2-bromofenol.

Los *orto*-bromotrifenilenoles así obtenidos se sometieron con éxito a las condiciones previamente establecidas por este grupo de investigación para la síntesis de triflatos de *o*-(trimetilsilil)arilo. Así, los precursores de arino se obtuvieron, en general, con rendimientos globales aceptables o buenos (15-37%) a través de rutas que implicaron cuatro o cinco etapas de síntesis a partir de sustancias comerciales o fácilmente accesibles.

✓ El tratamiento de los triflatos mencionados con ión fluoruro permitió generar los correspondientes dideshidrotrifenilenos, un tipo de arinos cuya generación y aplicación en síntesis no había sido descrita previamente. Estos arinos policíclicos participan en reacciones de cicloadición [2+2+2] catalizadas por complejos de paladio (0). Así, la generación del 1,2-dideshidrotrifenileno en presencia de cantidades catalíticas de  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  permitió obtener, aunque con bajo rendimiento, un sistema policíclico con estructura distorsionada no planar que contiene una unidad de [7]heliceno y otra de [5]heliceno fusionadas. Tanto el 2,3-dideshidrotrifenileno como el 6,7,10,11-tetrakis(hexiloxi)-2,3-dideshidrotrifenileno participan en reacciones de cicloadición [2+2+2] catalizadas por  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  para proporcionar los correspondientes

hexabenzotrinitilenos con rendimientos moderados. Este tipo de compuestos (*supertrifenilenos*) había sido estudiado previamente por el grupo de Klaus Müllen (Max-Planck-Institute for Polymer Research, Mainz, Alemania), quien ya había identificado las interesantes propiedades mesomórficas de los alcoxi derivados.

Se demostró también la posibilidad de llevar a cabo reacciones de cicloadición [2+2+2] cruzada entre los arinos derivados de trifenileno y bencino, así como cicloadiciones [2+2+2] quimioselectivas con alquinos deficientes en electrones, lo que ha permitido el acceso a diversos trifenilenos de conjugación extendida, nuevos sistemas policíclicos aromáticos con interesantes propiedades. En particular, la generación de los arinos derivados de trifenileno con acetilendicarboxilato de dimetilo (DMAD) en presencia de  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (5 mol%) condujo al aislamiento de los correspondientes productos de reacción de una unidad de arino con dos unidades de DMAD, como productos mayoritarios. Sin embargo, cuando las reacciones se llevaron a cabo empleando  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$  como catalizador, se obtuvieron selectivamente los productos de reacción de dos unidades de arino y una unidad de DMAD. Idénticos resultados se obtuvieron en las cicloadiciones con otros ésteres derivados de ácido acetilendicarboxílico.

✓ Entre los productos de cicloadición sintetizados, destaca por sus propiedades el 2,3,6,7,14,15,18,19-octakis(hexiloxi)tetrabenzo[*a,c,m,o*]penta-feno-10,11-dicarboxilato de dimetilo, que presenta comportamiento como cristal líquido en un amplio intervalo de temperatura. El estudio de sus propiedades mesomórficas por Microscopía Óptica de luz Polarizada (POM), Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC) y difracción de rayos X permitió identificar una mesofase columnar hexagonal ordenada entre 93°C y 253°C. Otros derivados con distintos grupos éster (*tert*-butilo, mentilo y 2-octilo) presentan también propiedades mesomórficas, aunque con menor estabilidad térmica. Es particularmente interesante el diéster de mentilo, pues forma mesofases desde 28.4°C hasta 140.8°C. Por otra parte, el anhídrido dicarboxílico derivado, que forma también mesofases columnares ordenadas entre 99°C y 350°C, se comporta como agente gelante a bajas concentraciones en disolventes orgánicos de naturaleza diversa.

Los ésteres estudiados, derivados del núcleo de tetrabenzo[*a,c,m,o*]penta-feno, presentan interesantes propiedades de luminiscencia y fotoconductividad, lo que unido a sus propiedades mesomórficas los convierte en materiales multifuncionales

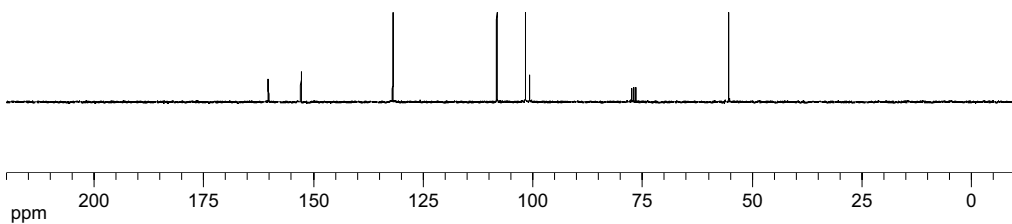
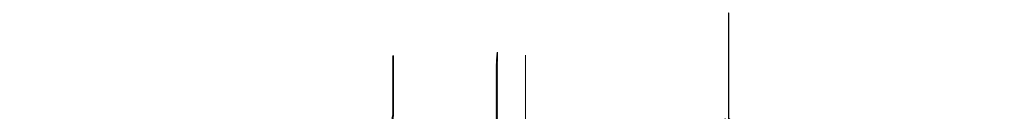
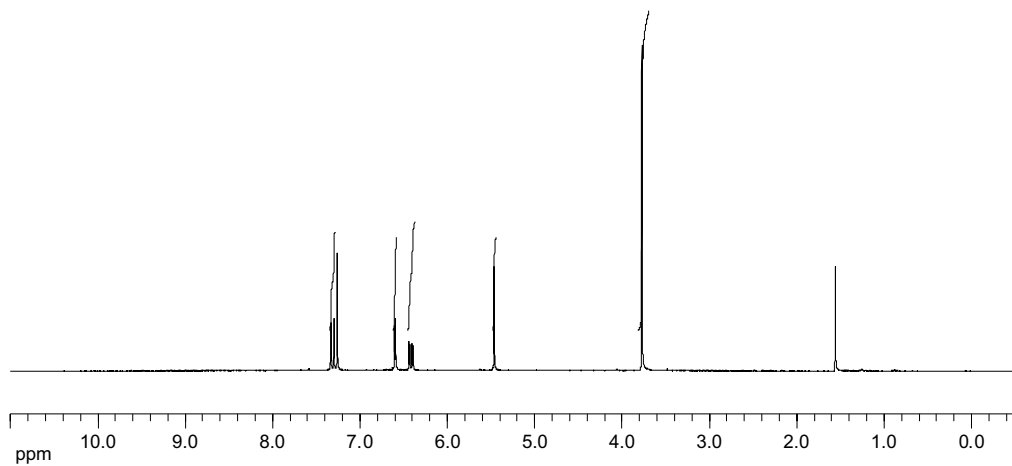
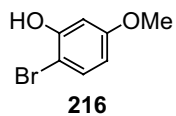
prometedores. El estudio más detallado de sus propiedades físicas permitirá evaluar en el futuro su posible aplicación en el desarrollo de dispositivos electrónicos orgánicos.

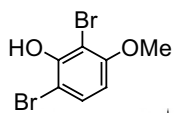
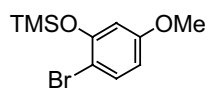
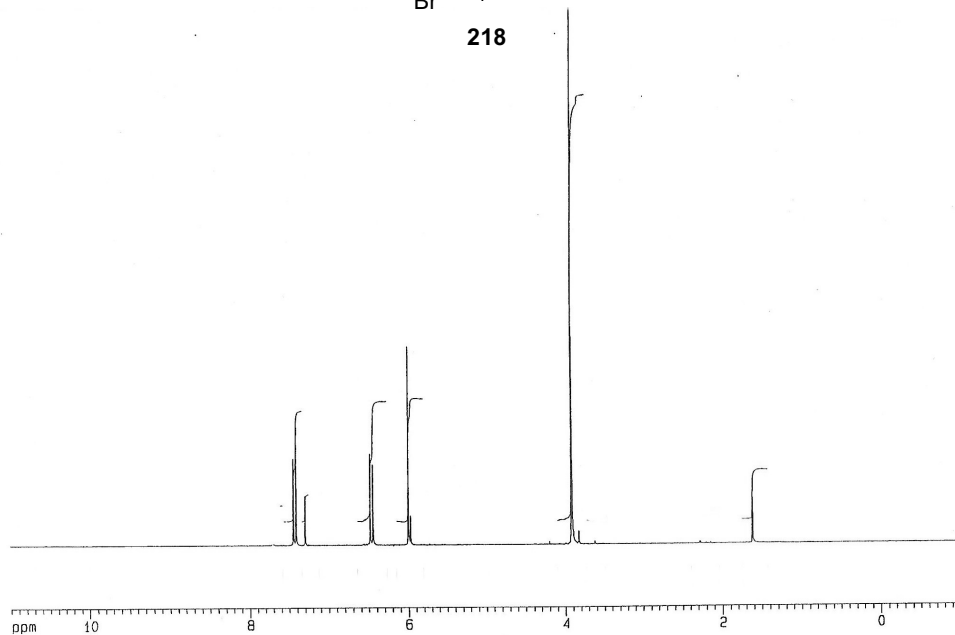
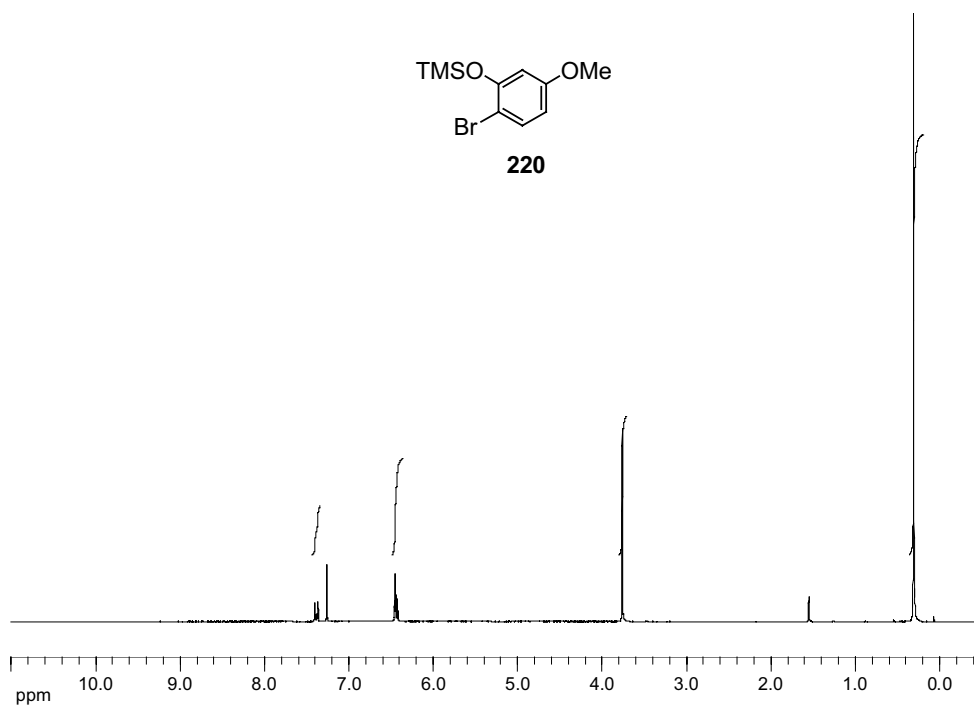


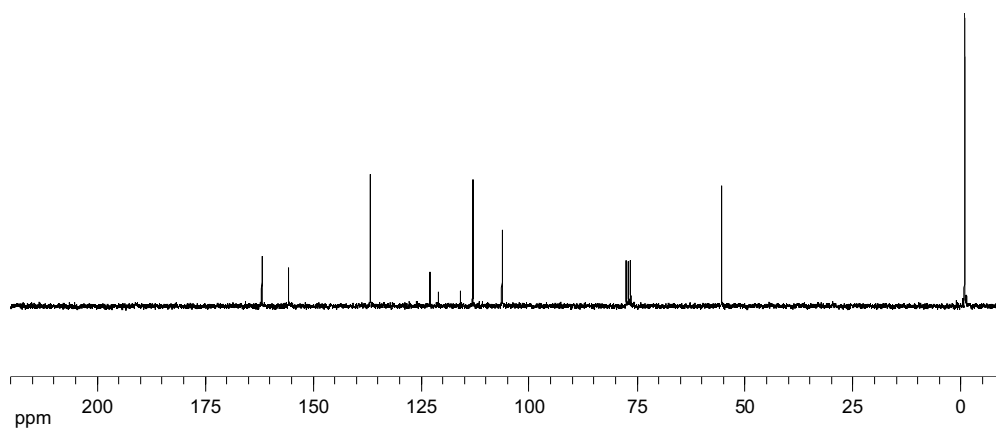
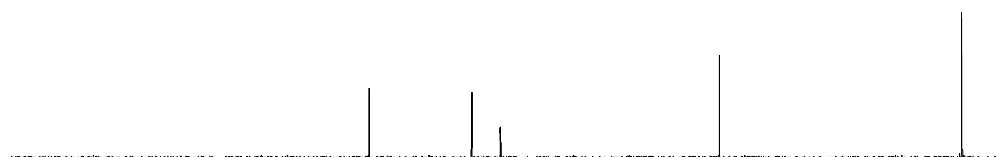
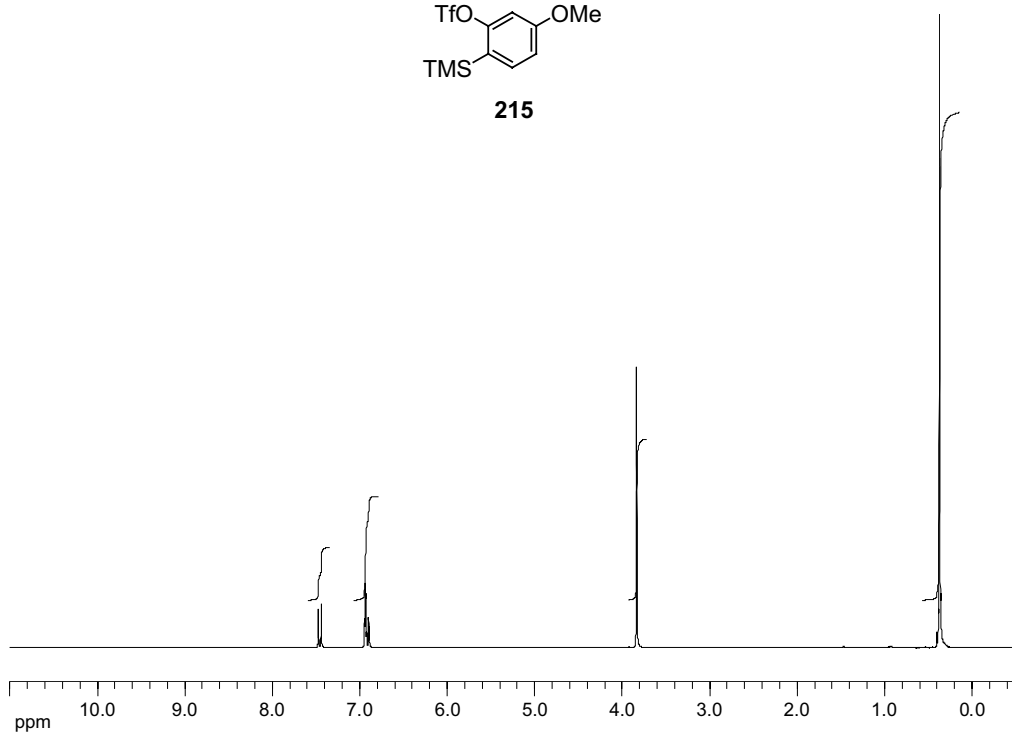
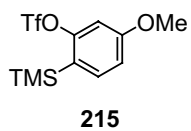


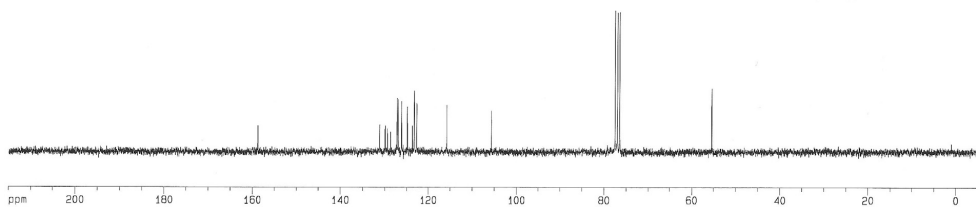
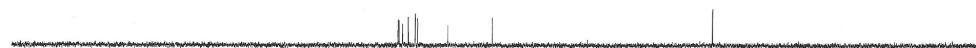
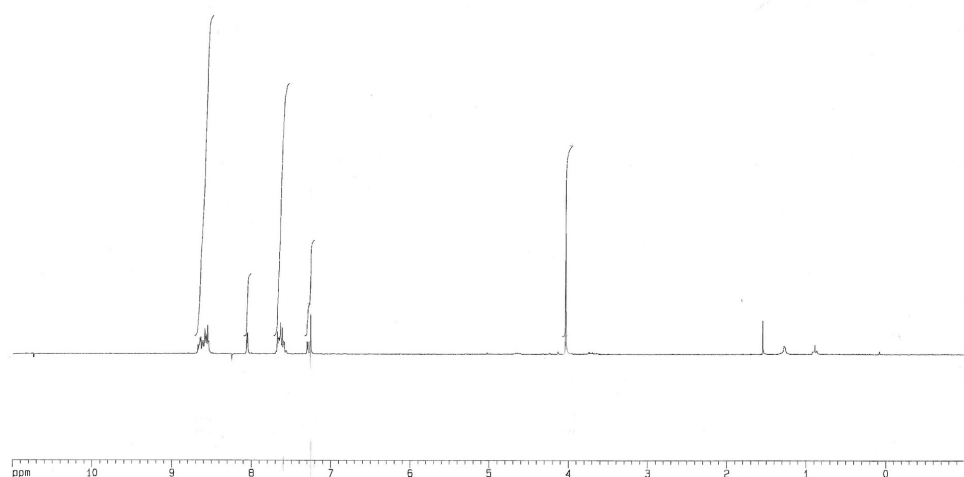
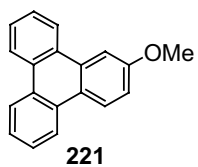
***ANEXOS***

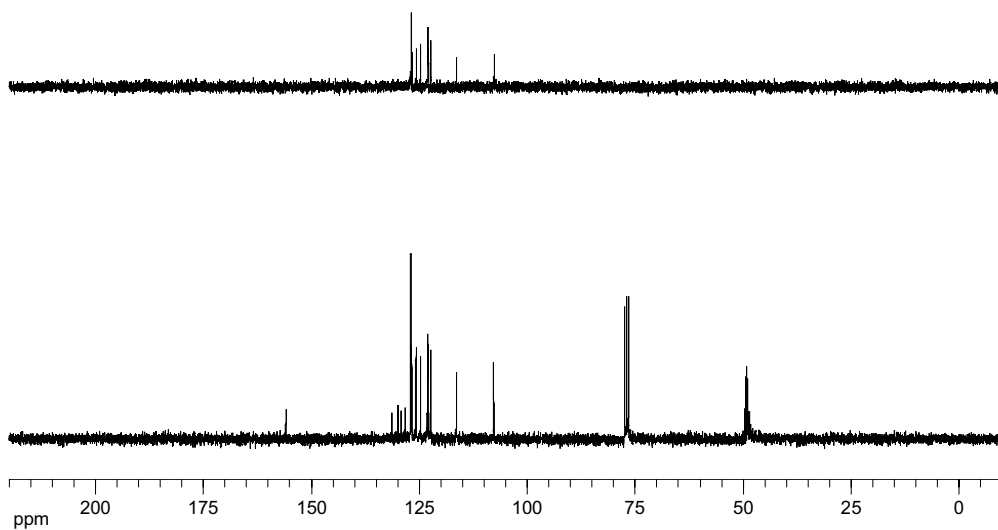
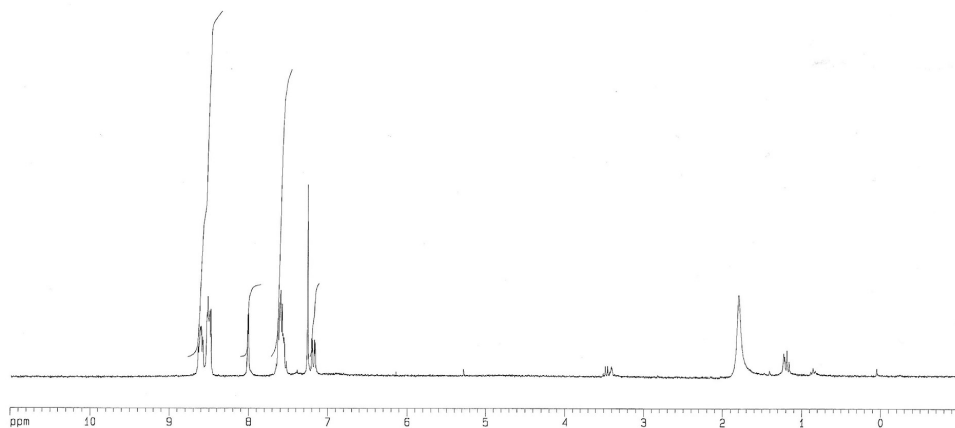
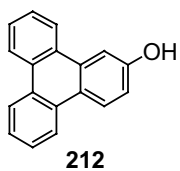


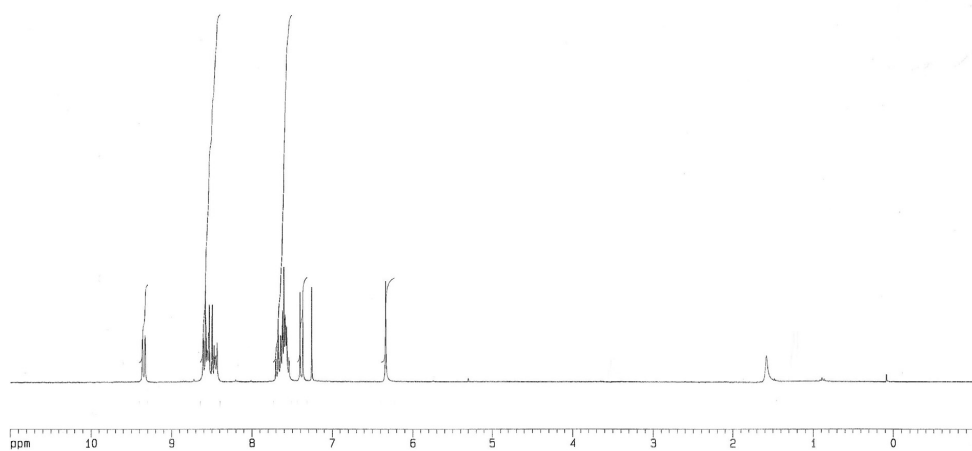
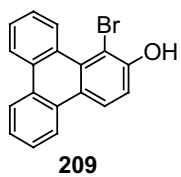


**218****220**

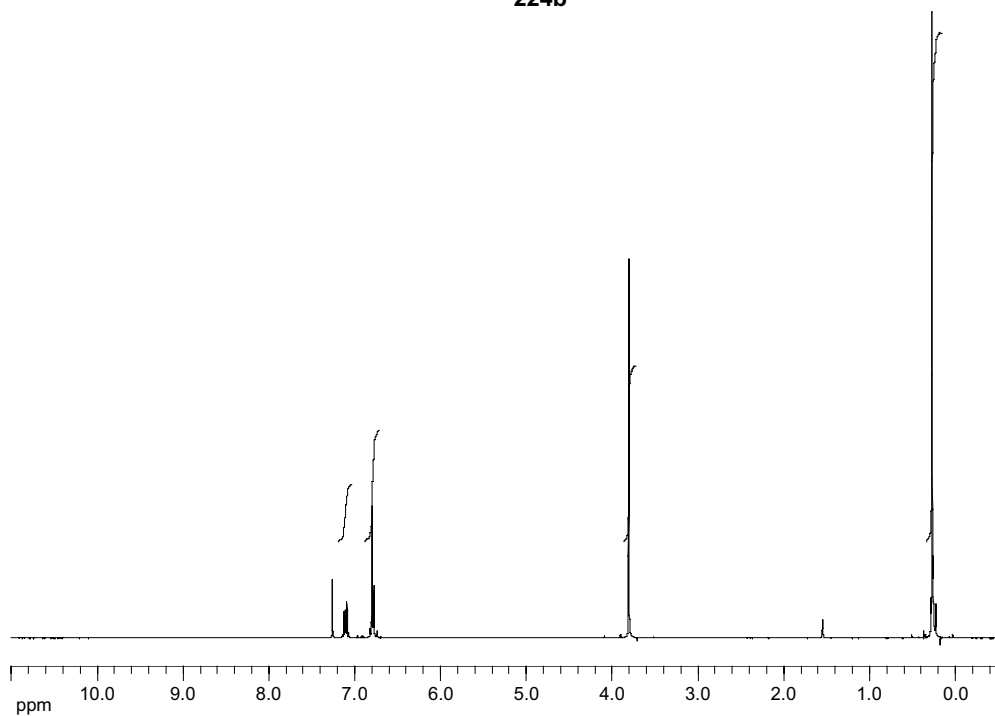
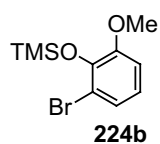
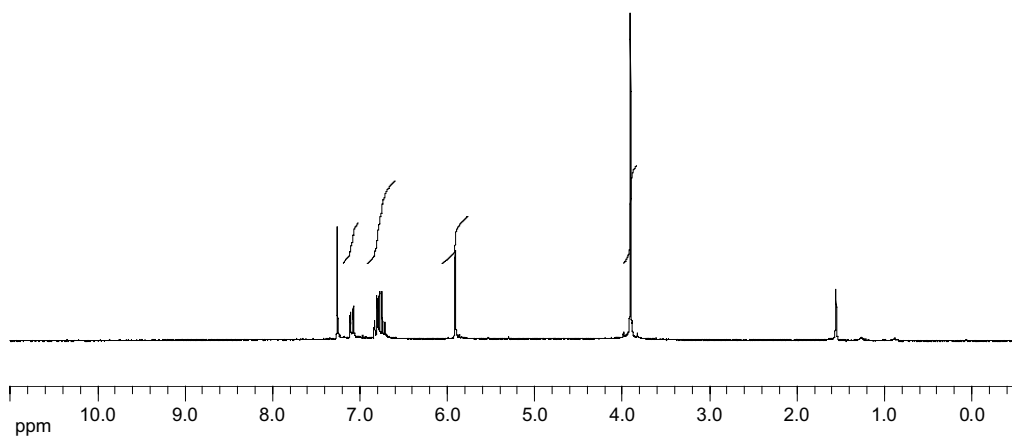
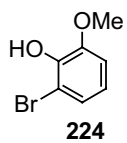


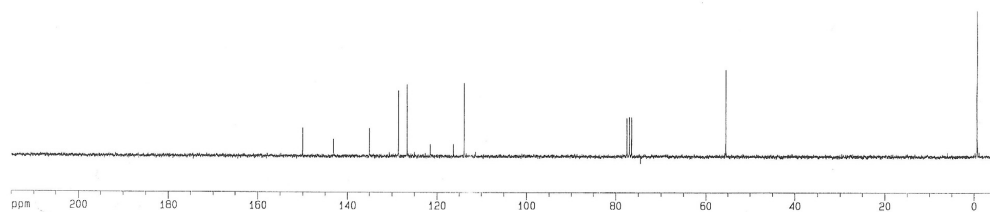
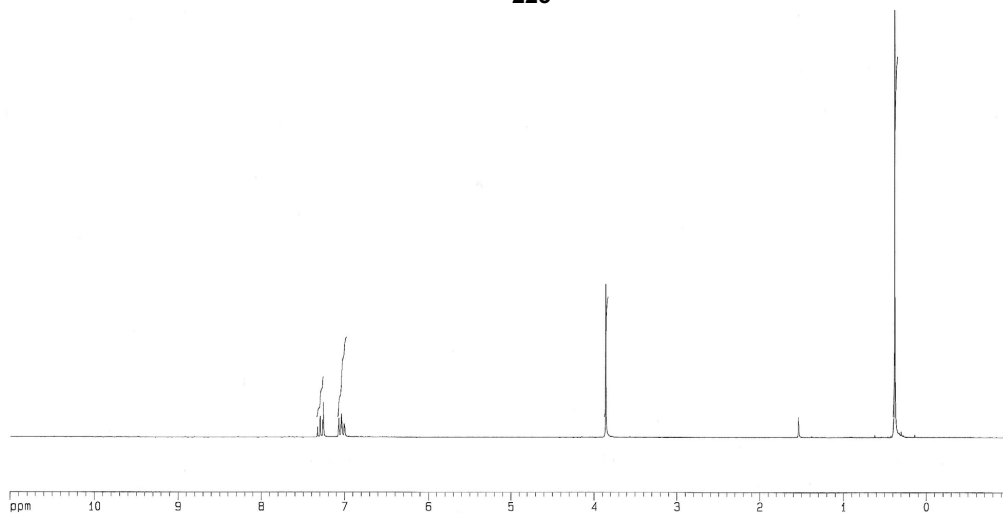
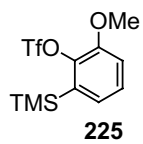


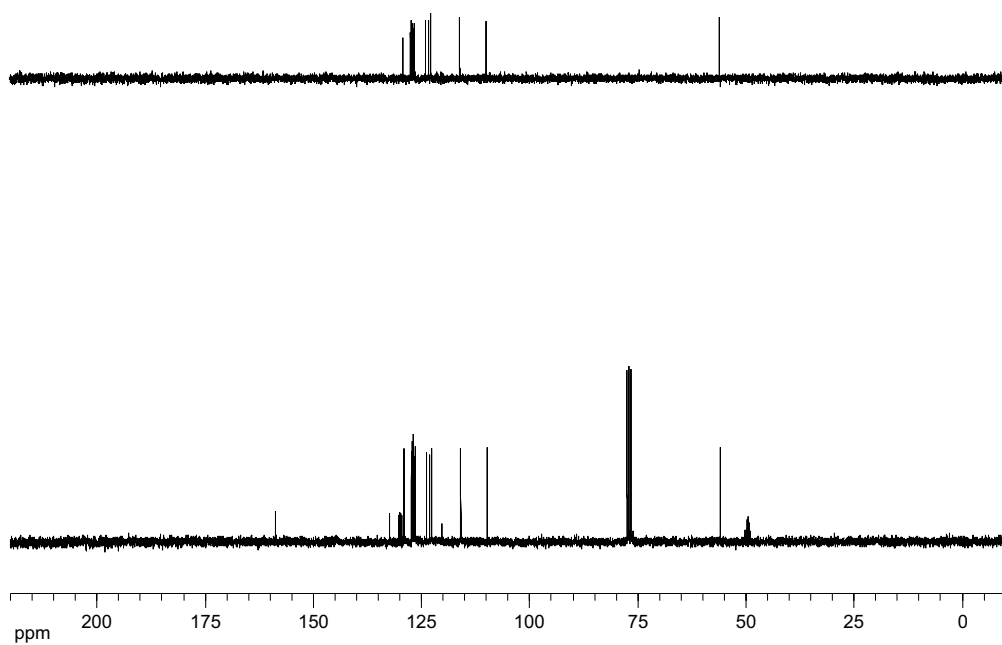
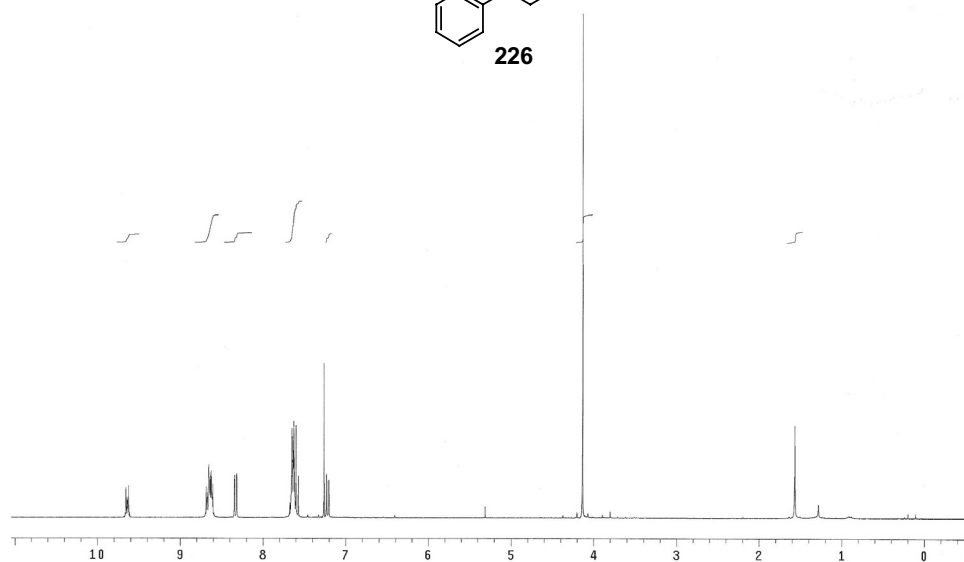
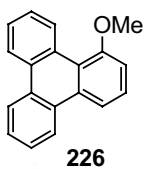


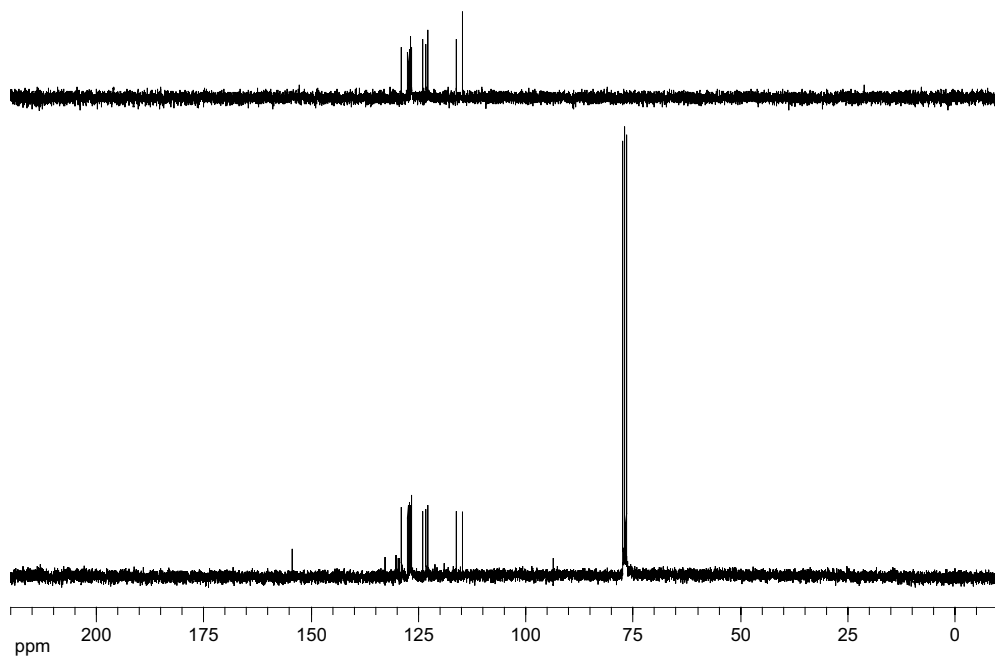
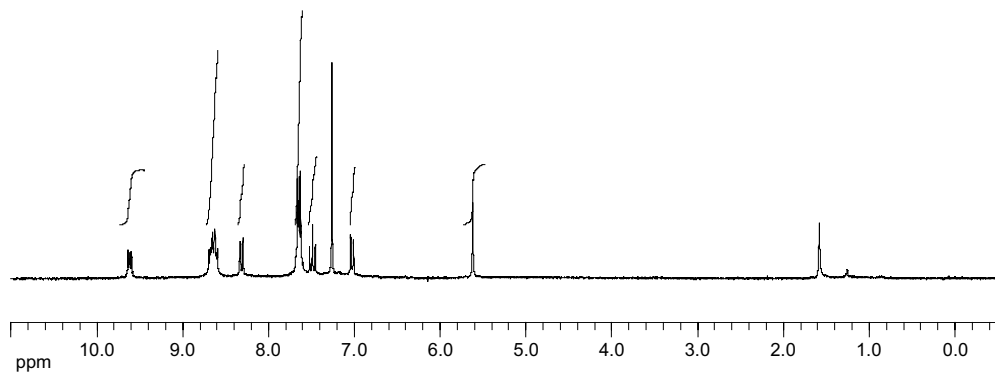
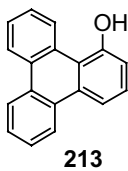


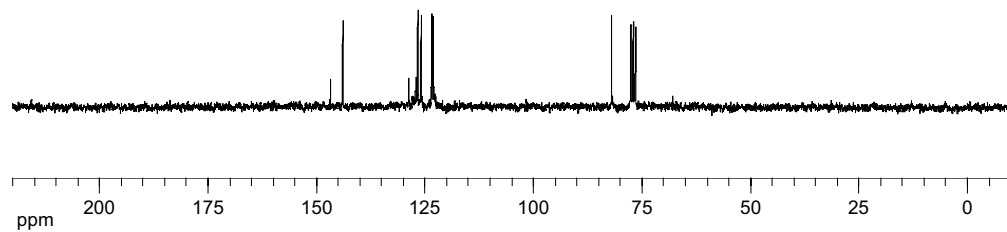
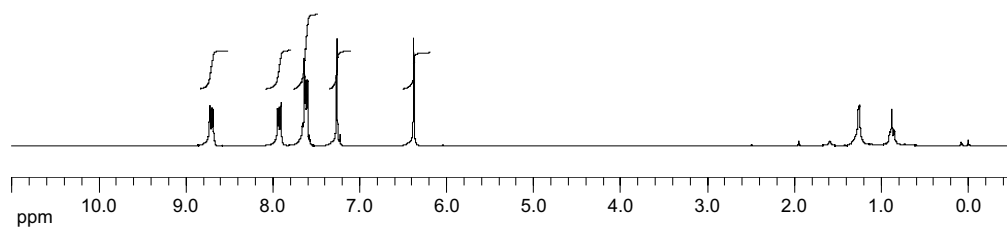
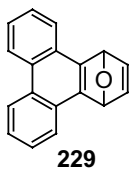


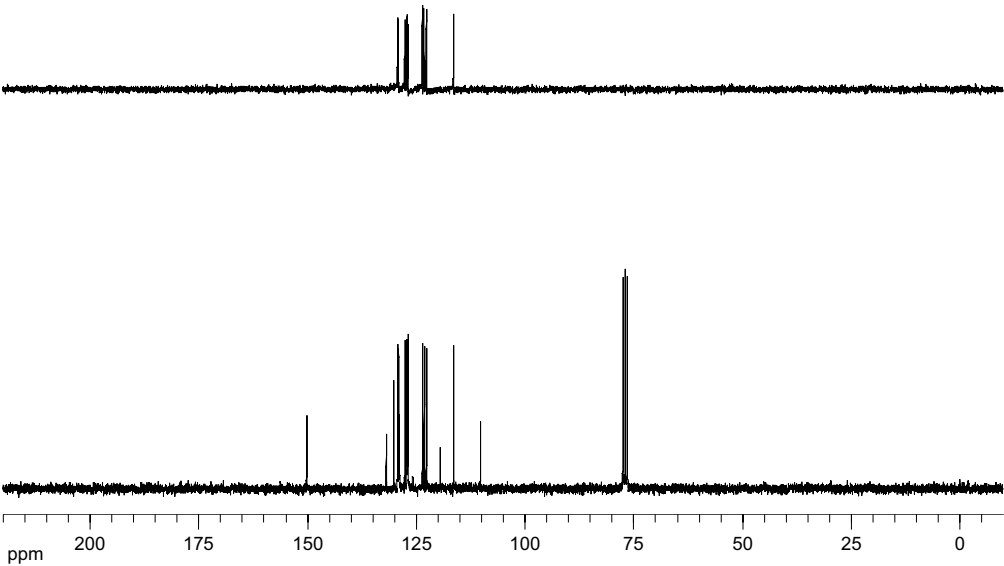
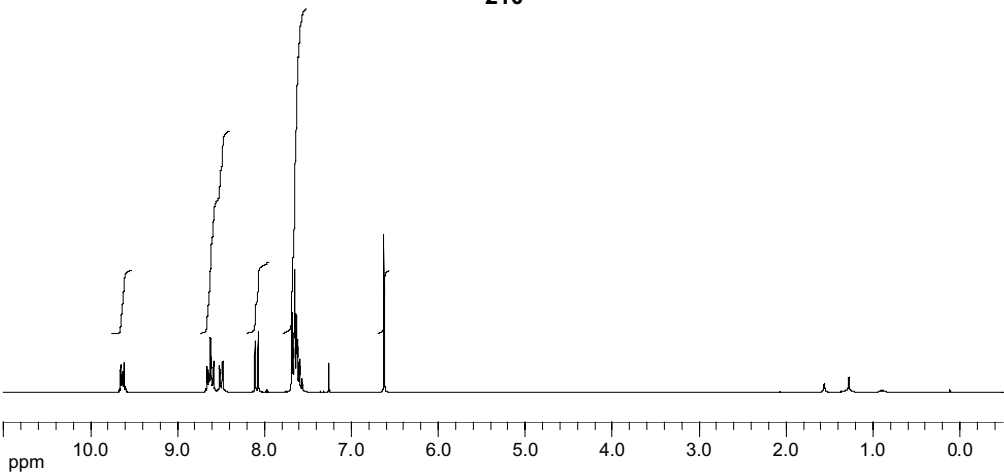
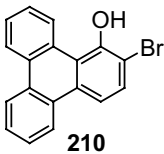


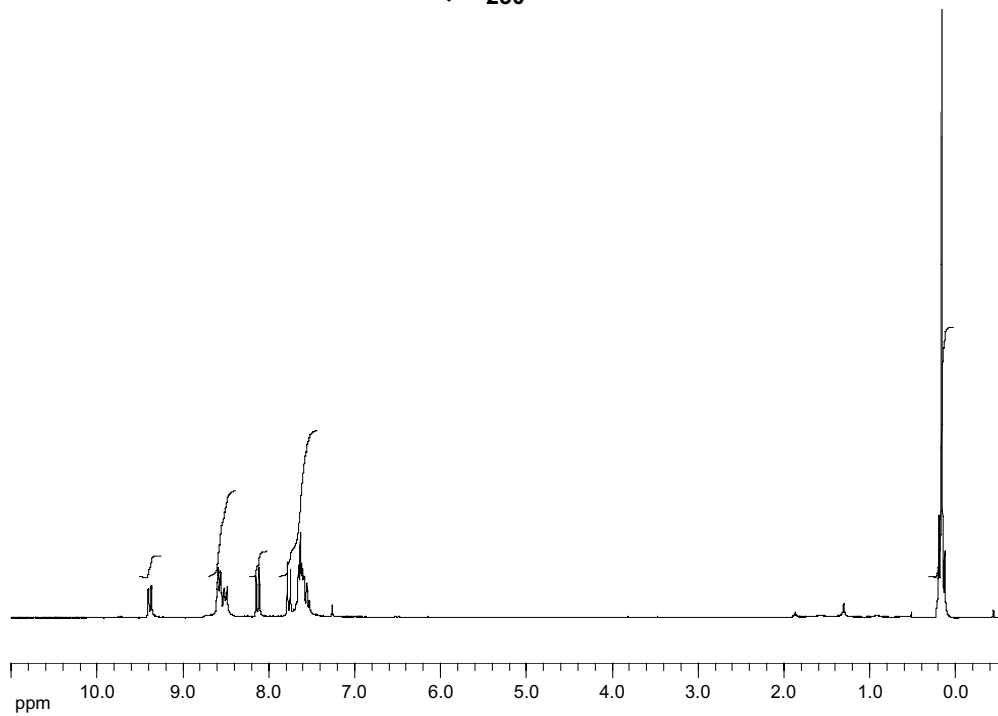
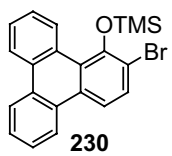


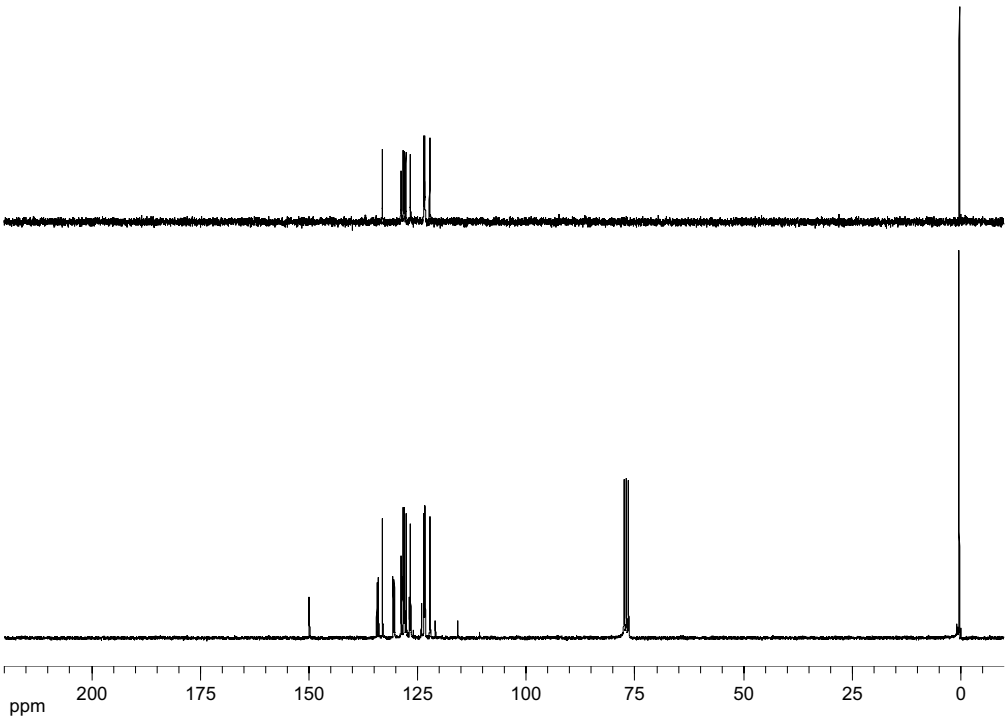
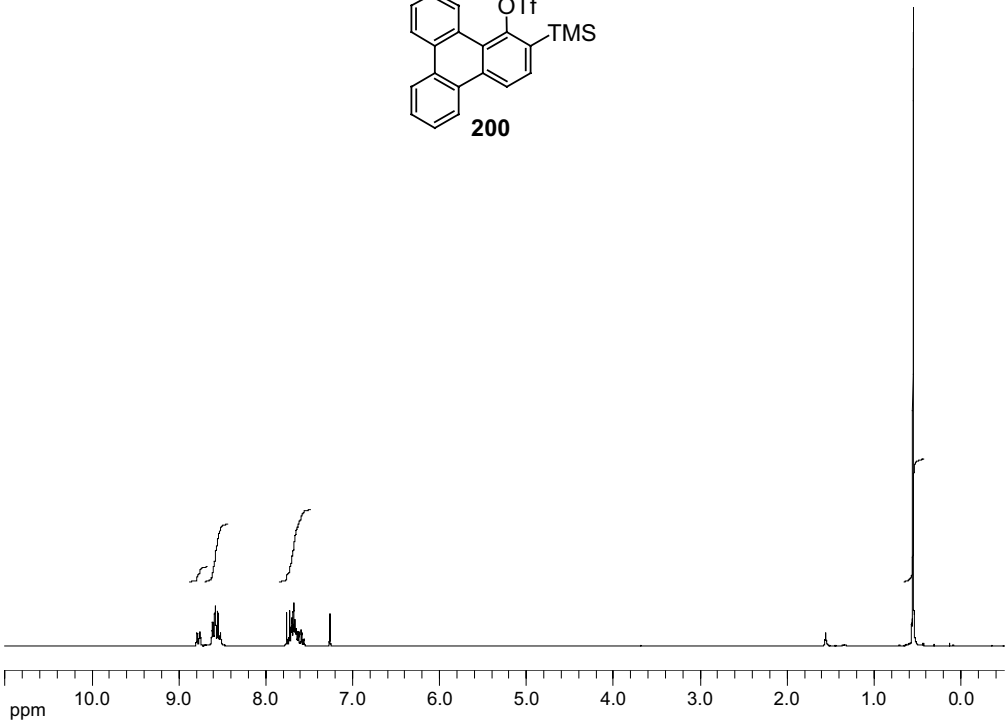
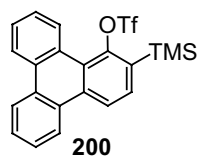




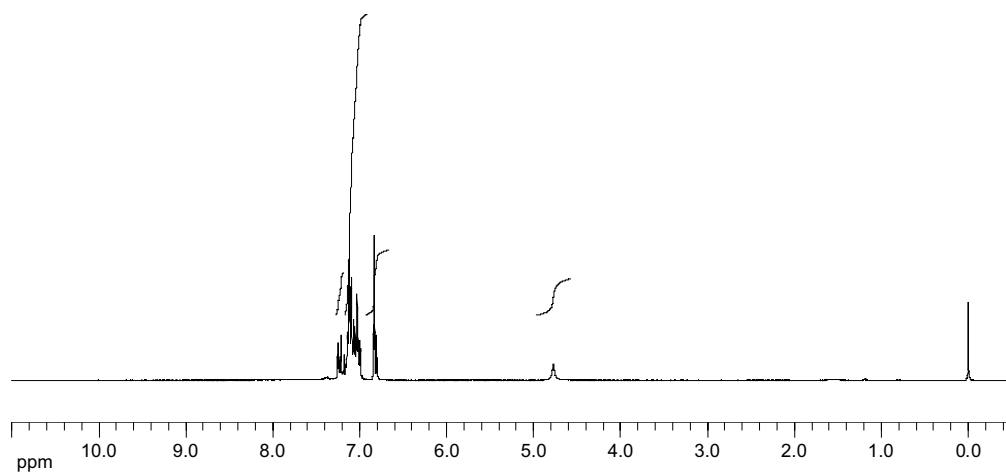
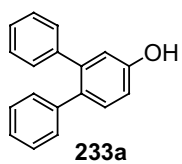
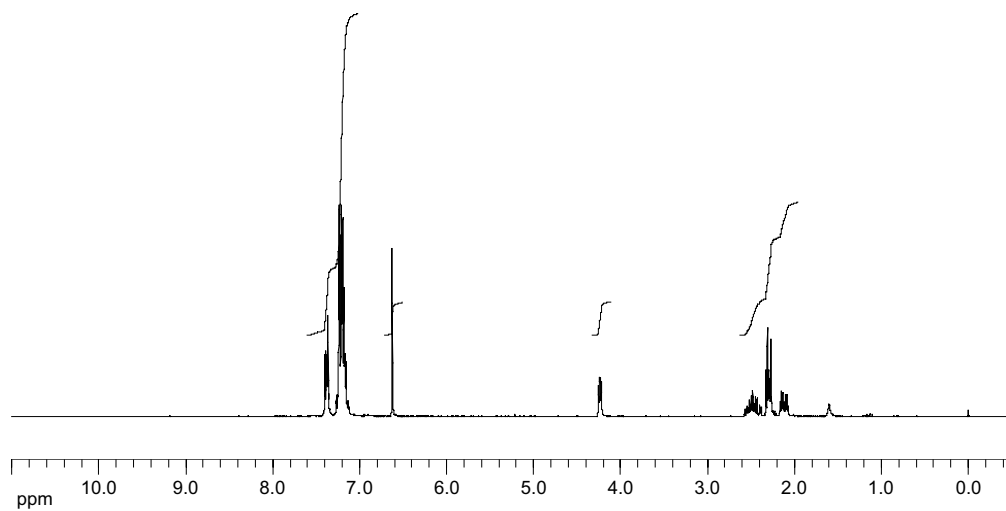
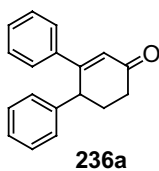


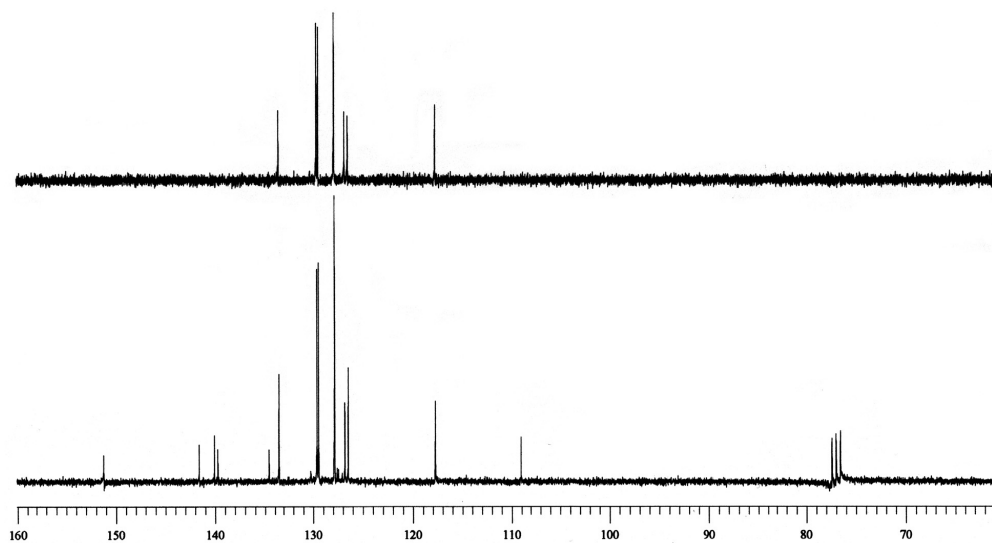
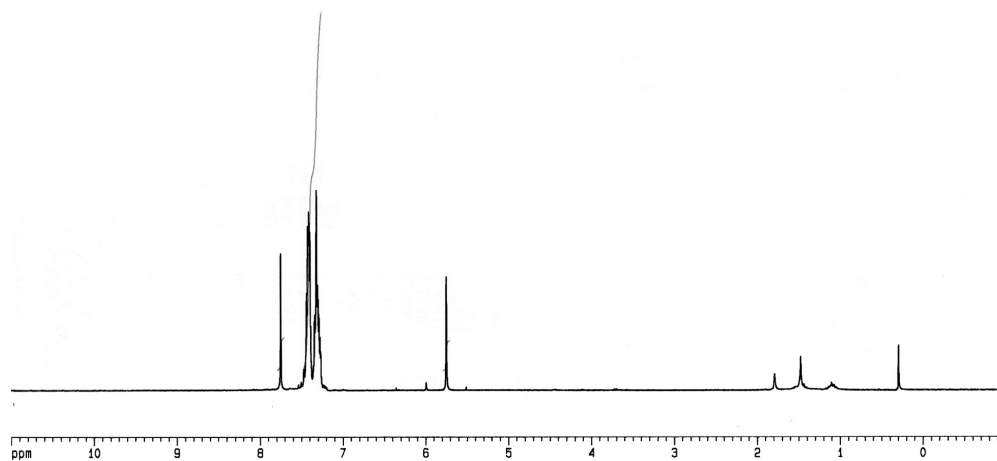
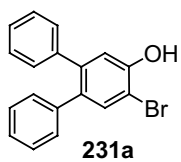


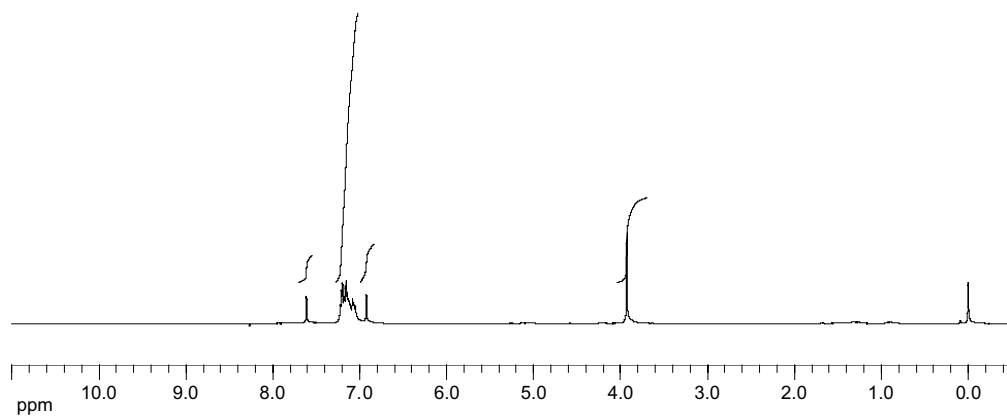
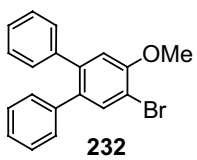


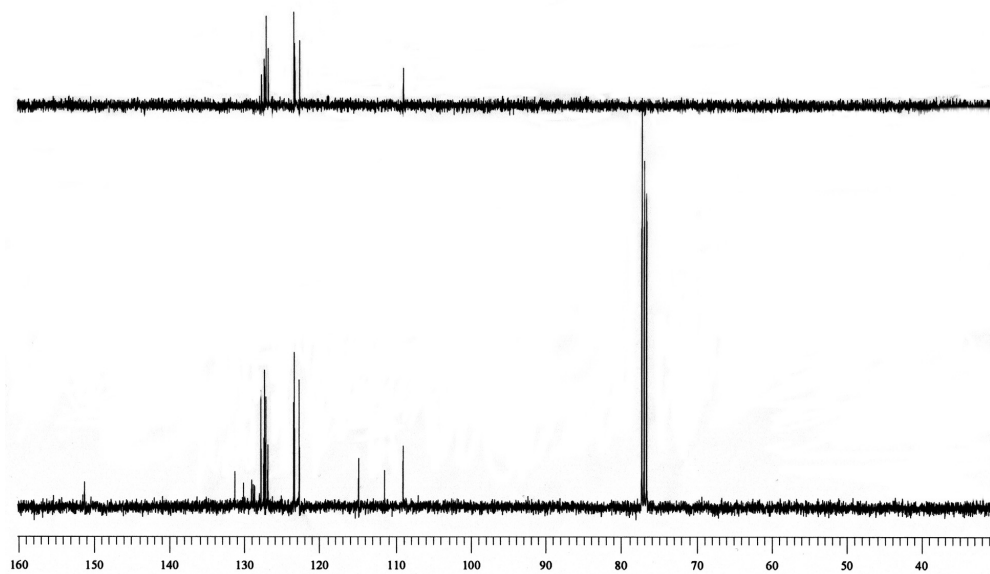
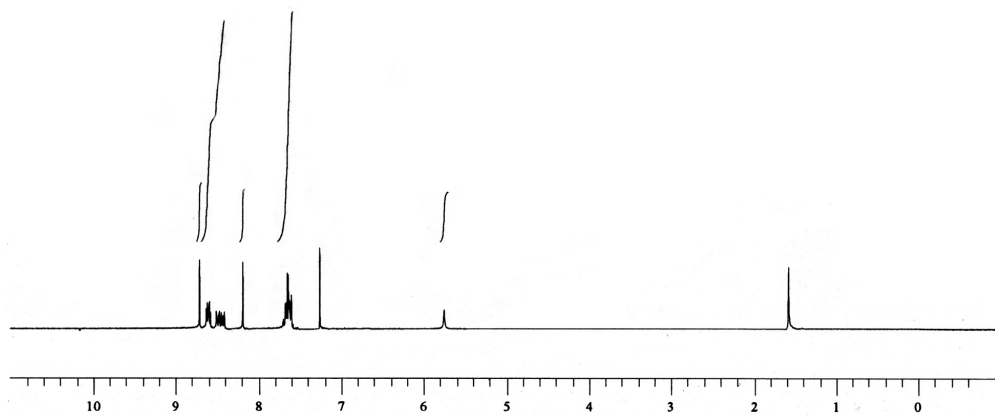
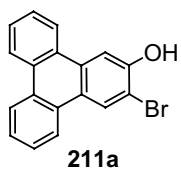


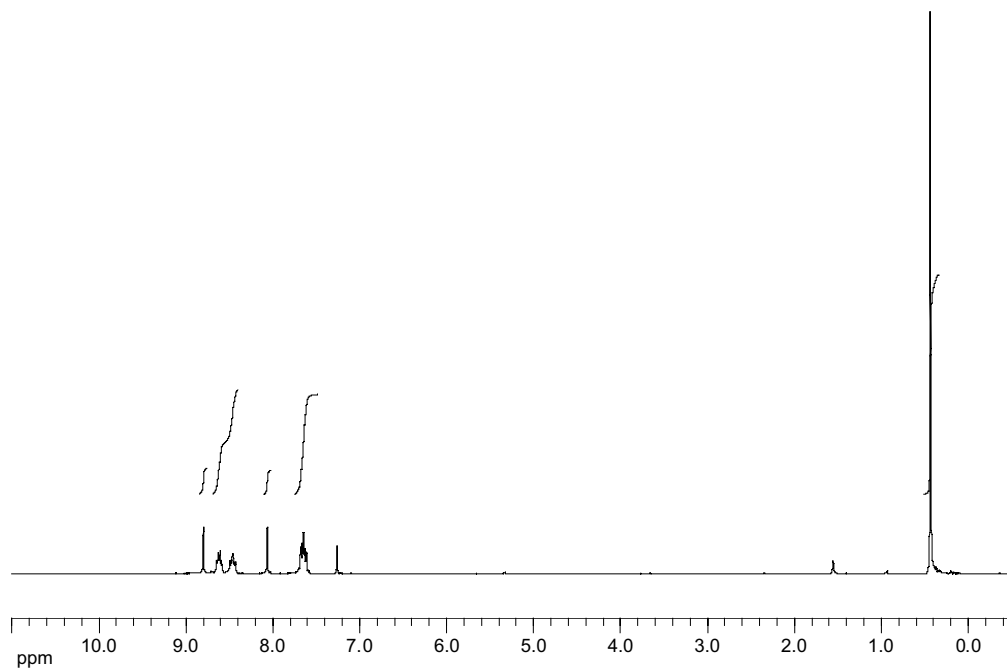
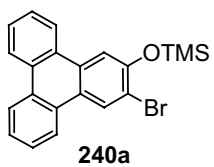


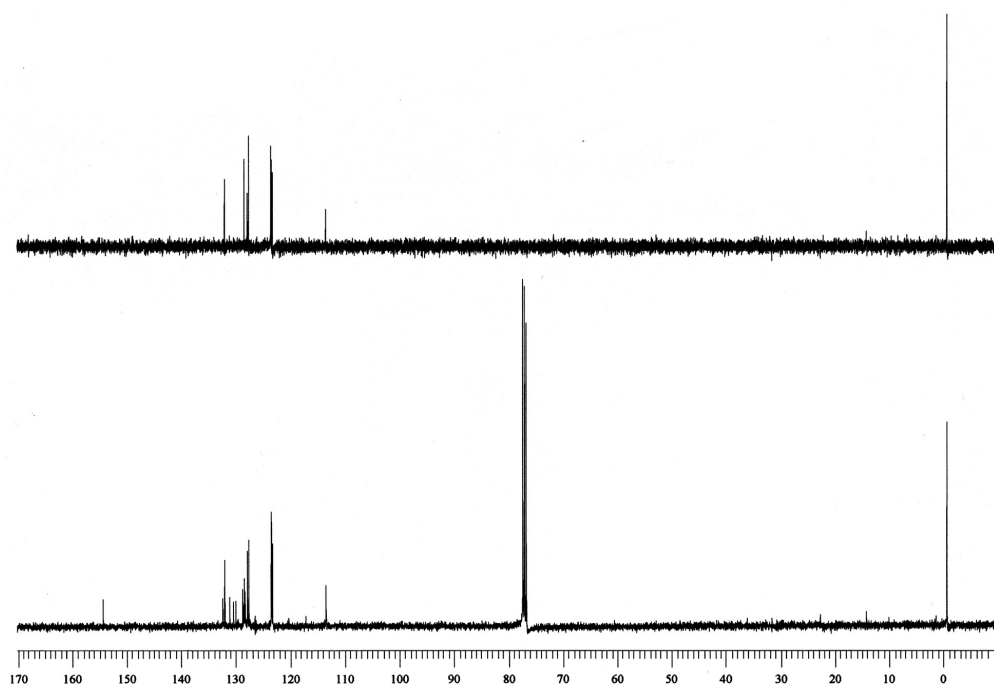
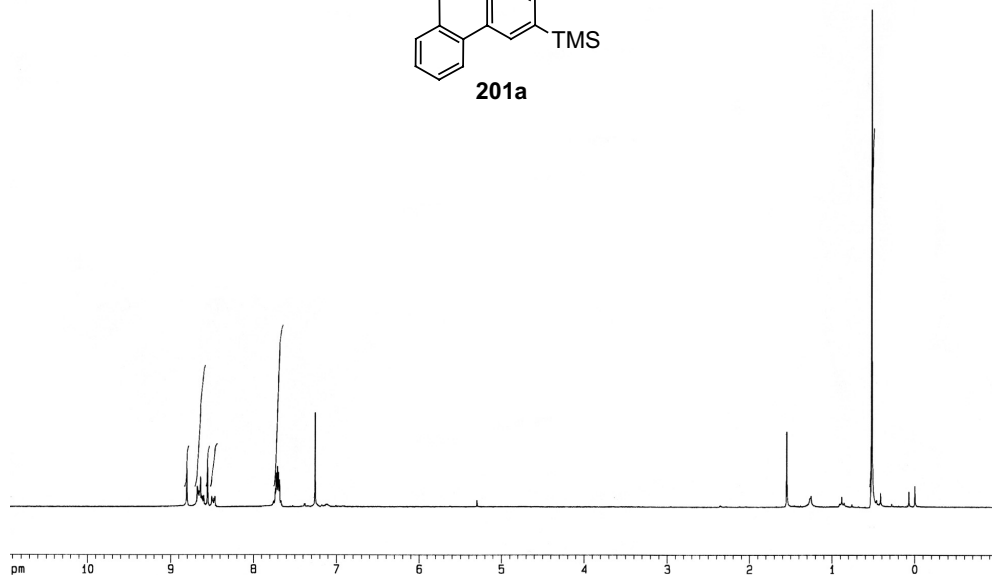
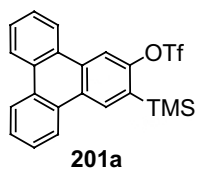


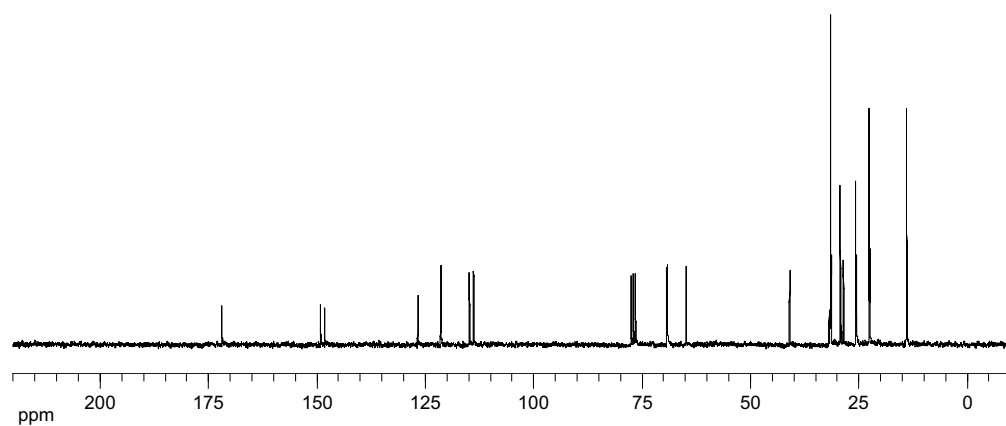
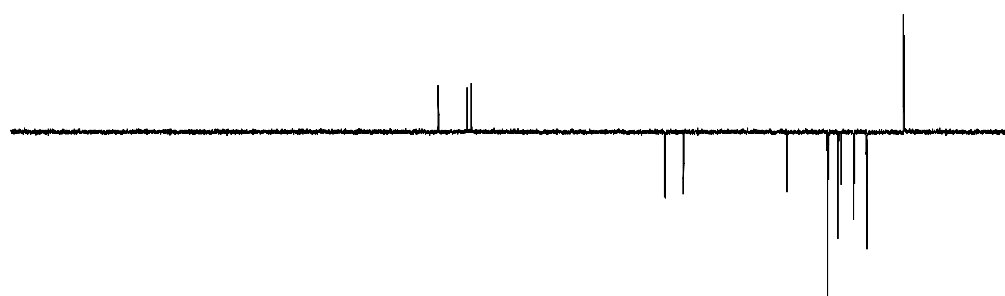
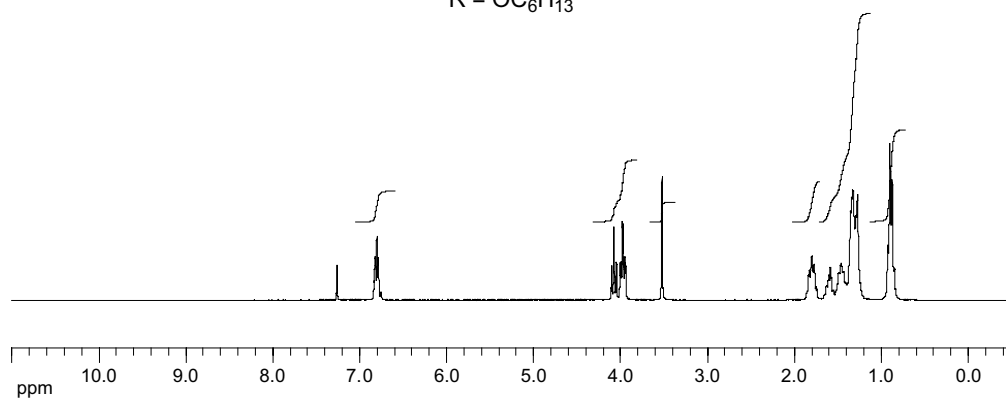
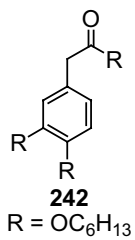


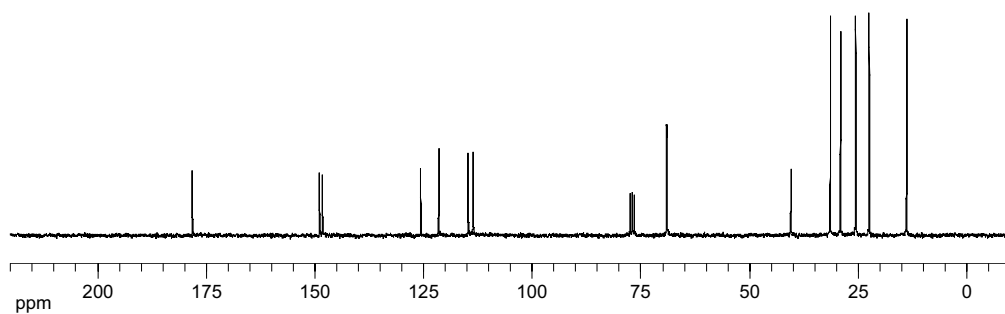
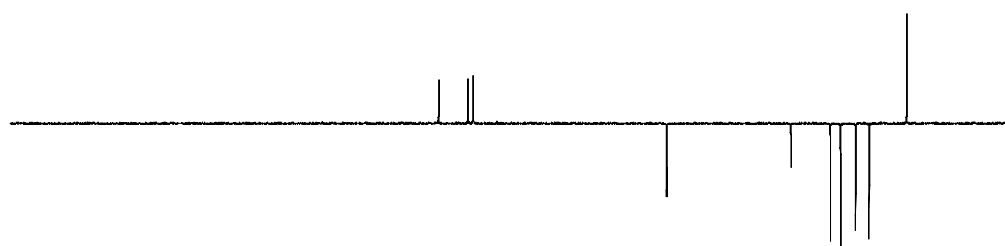
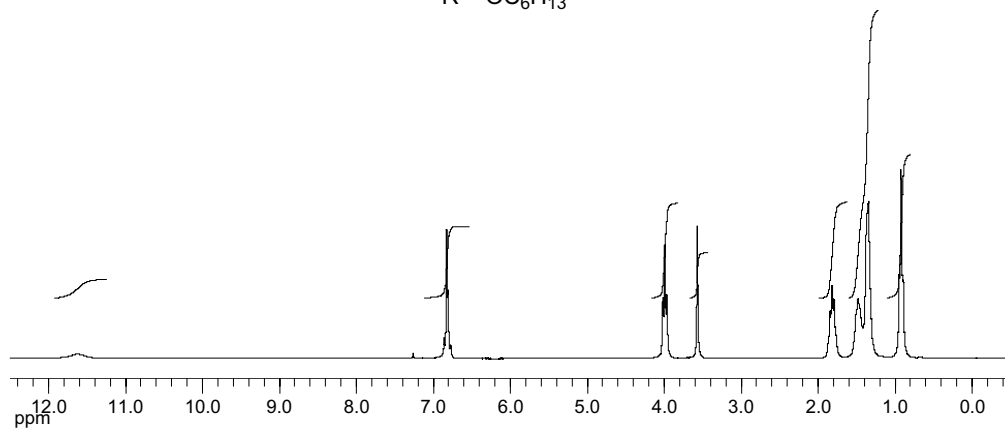
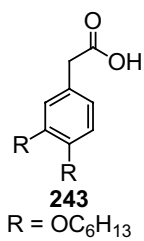




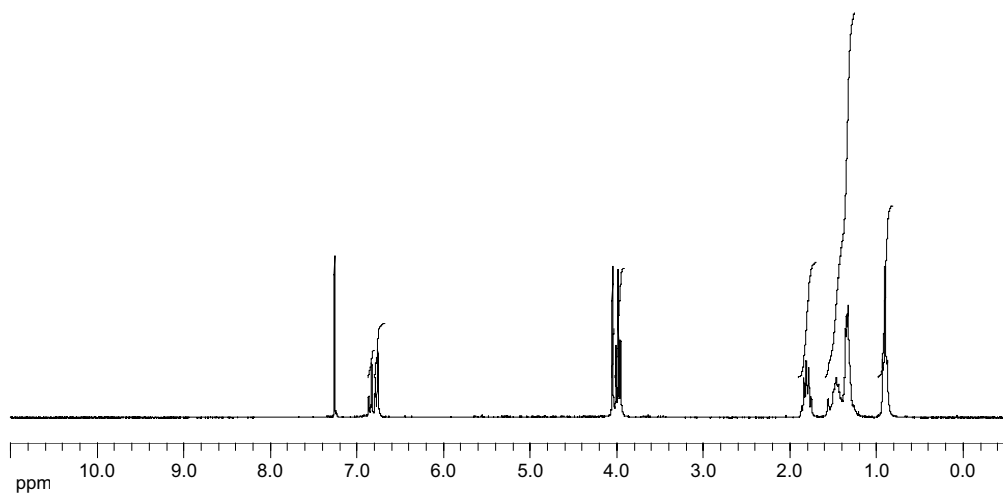
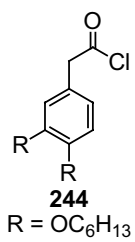


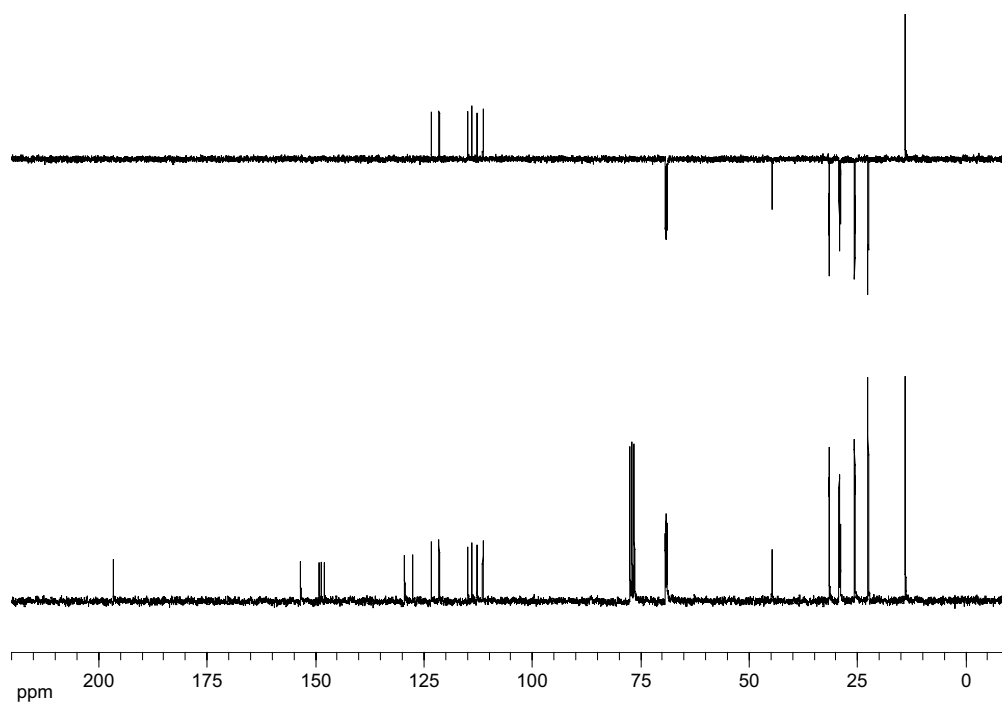
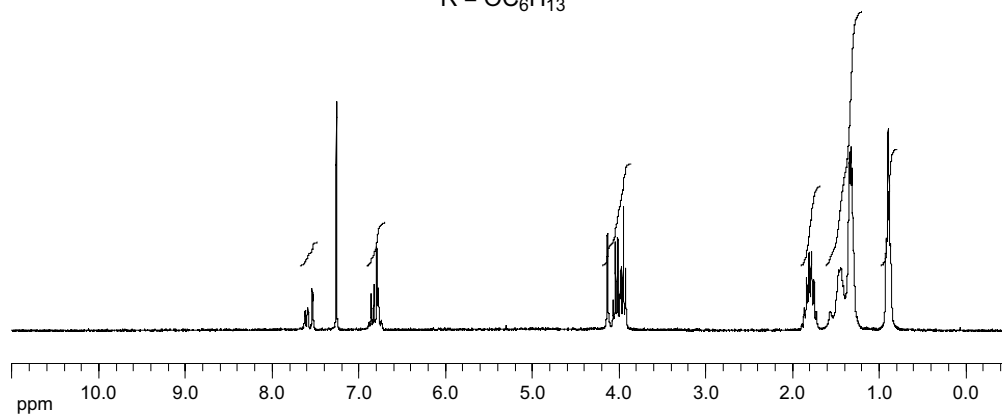
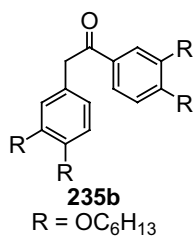


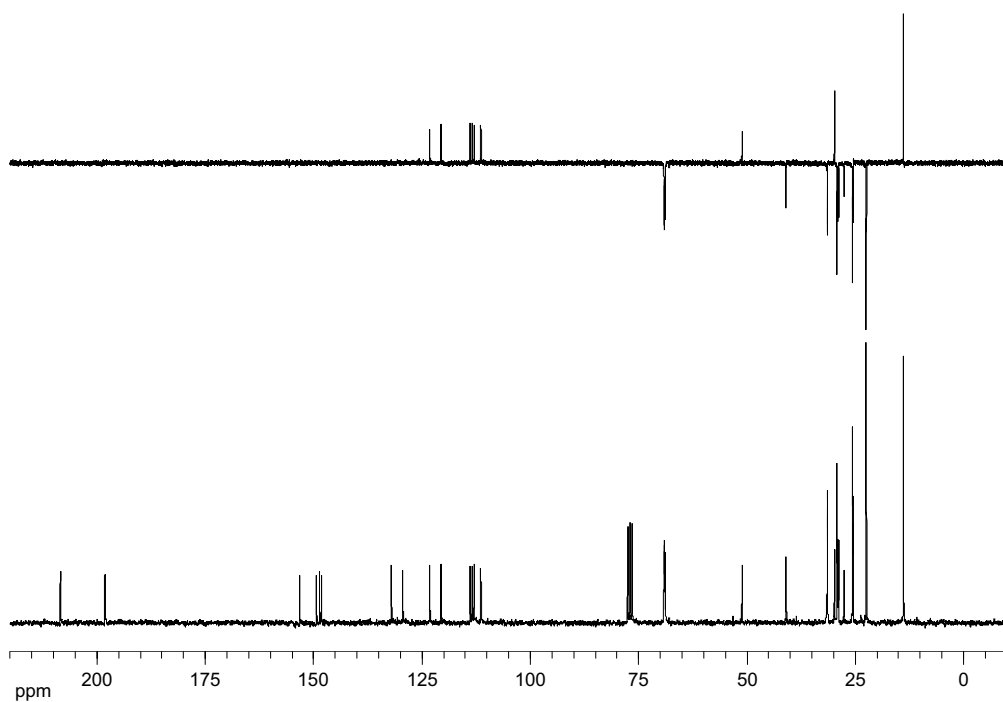
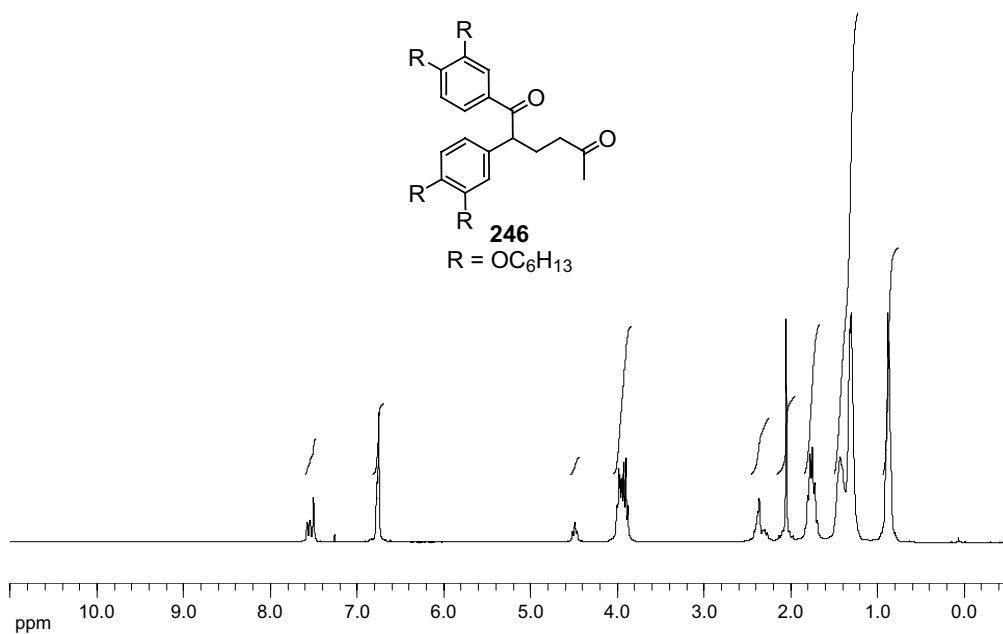
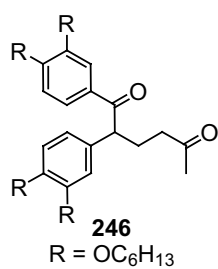


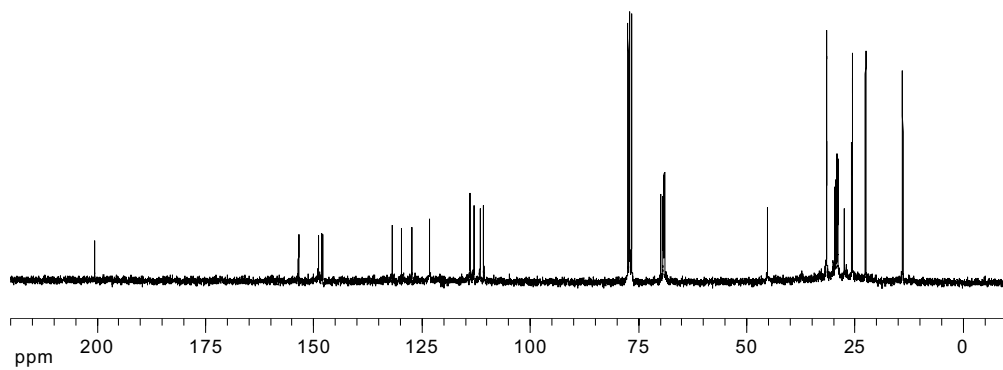
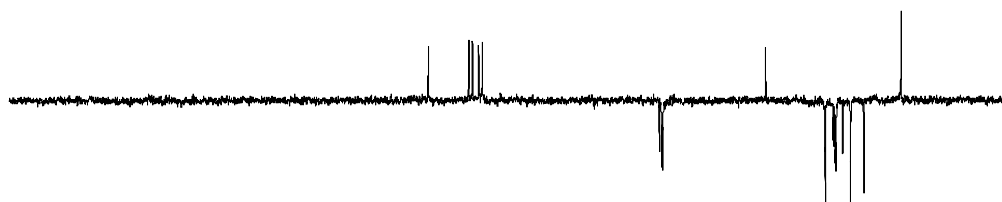
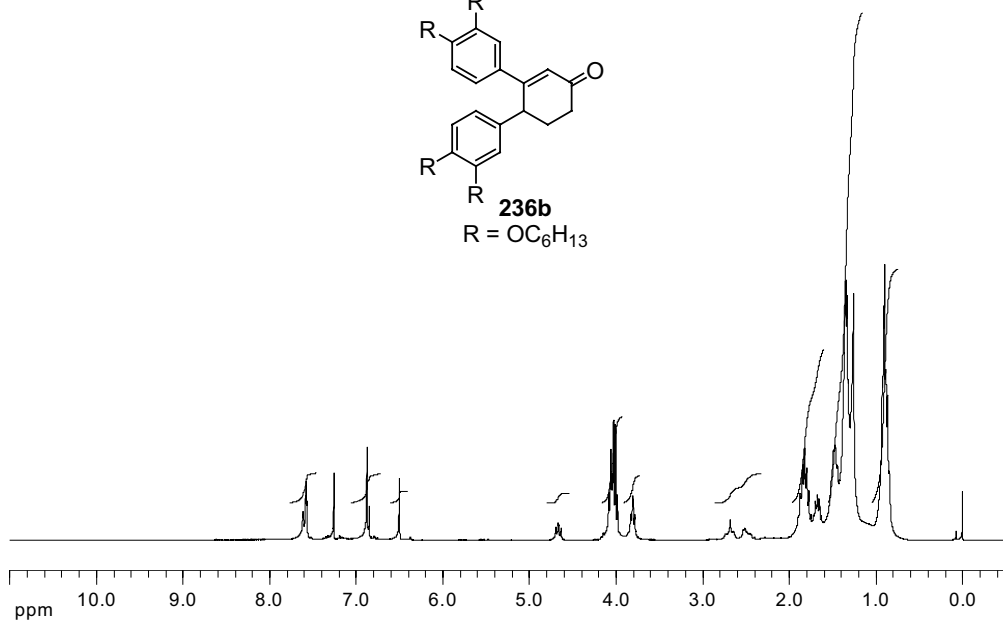
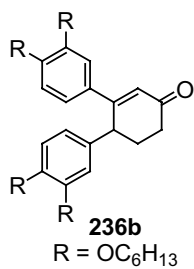


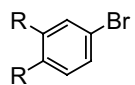
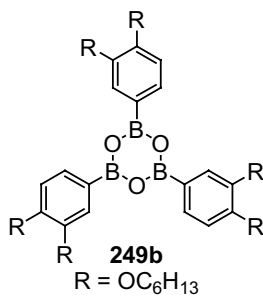
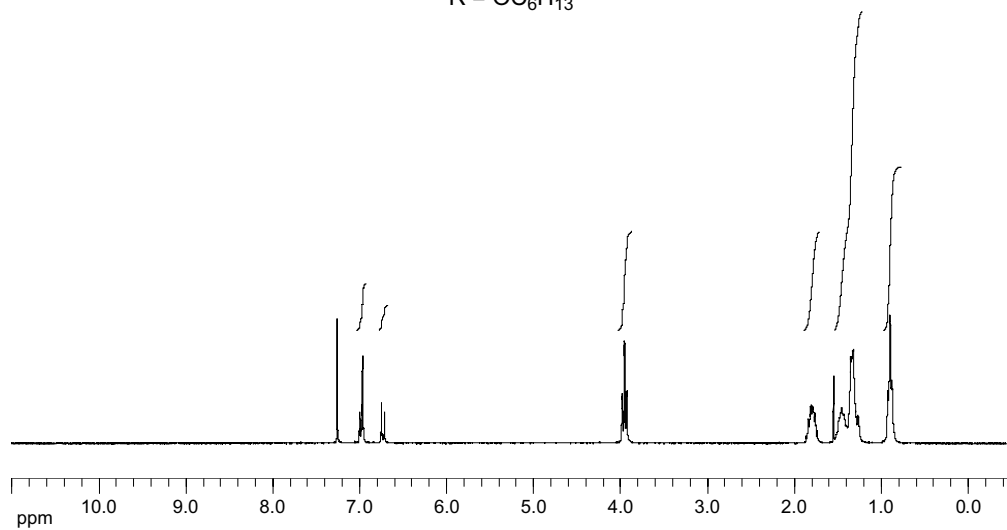
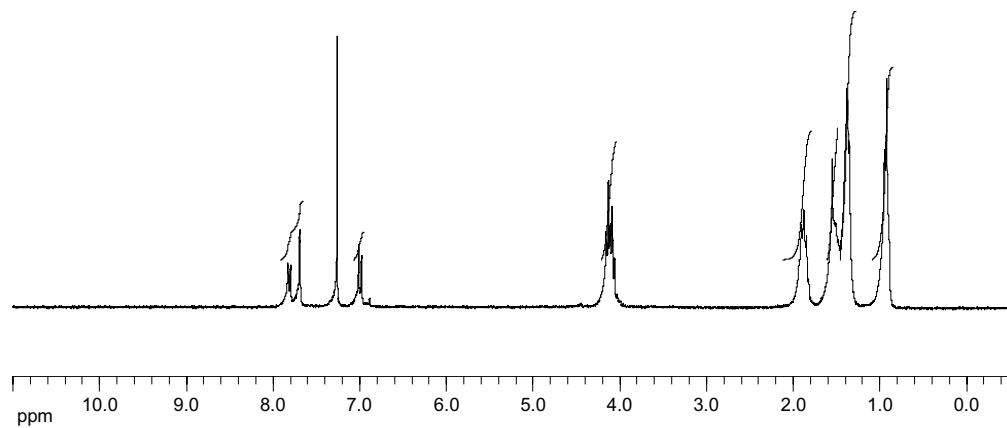


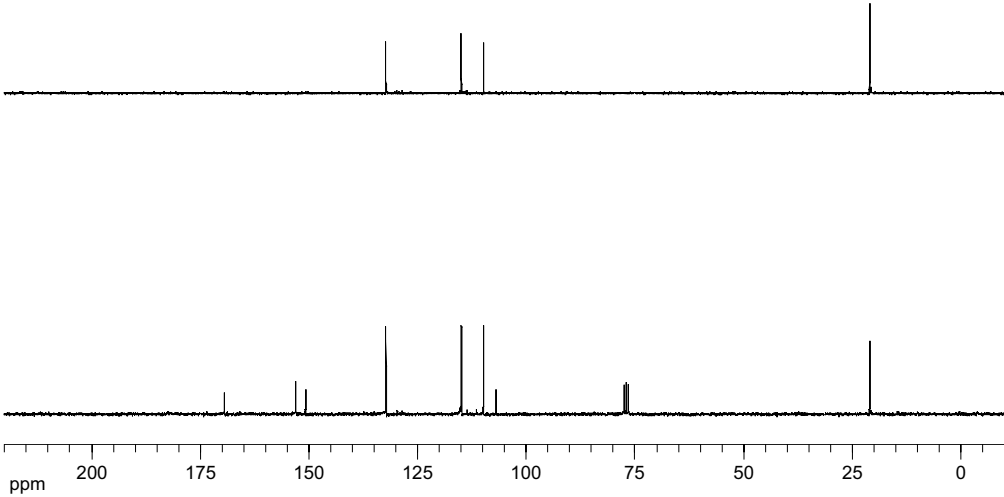
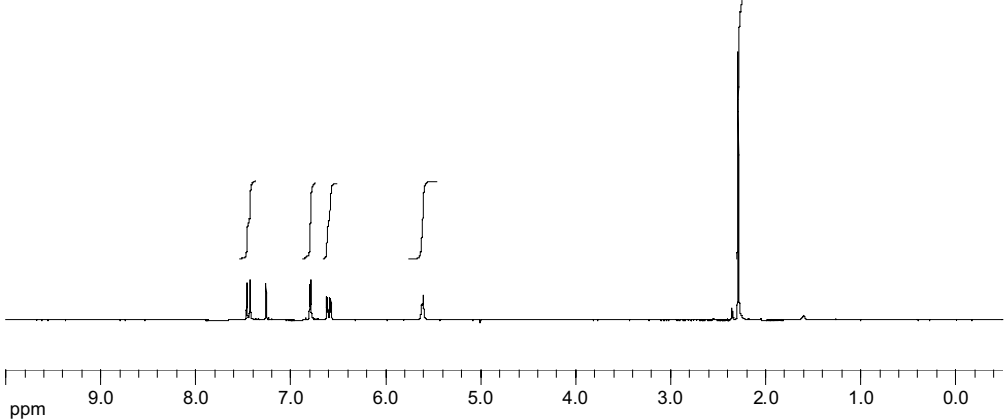
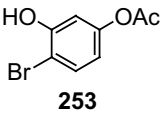


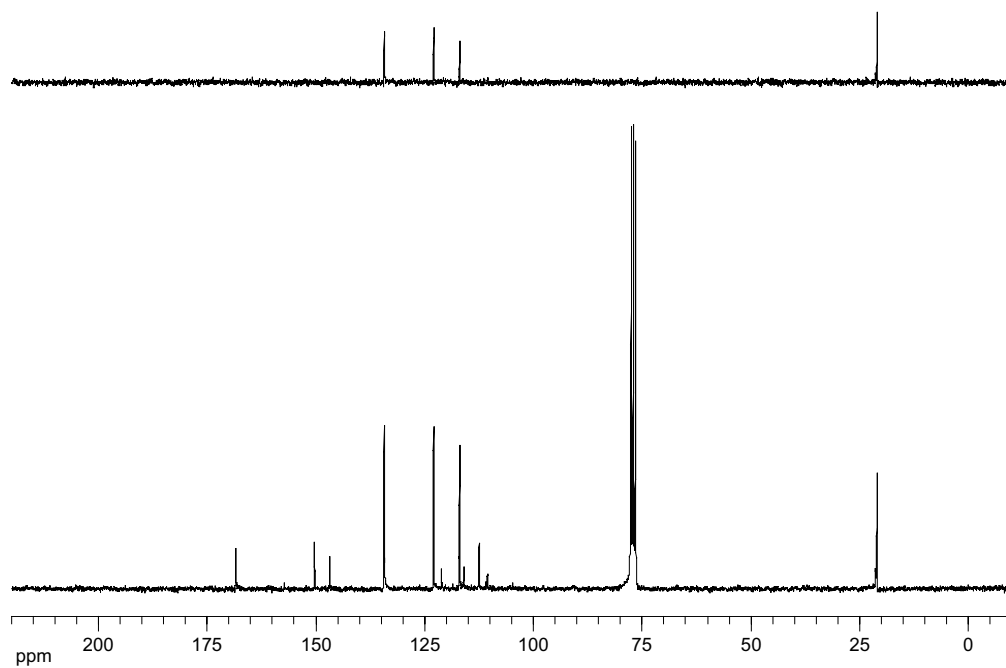
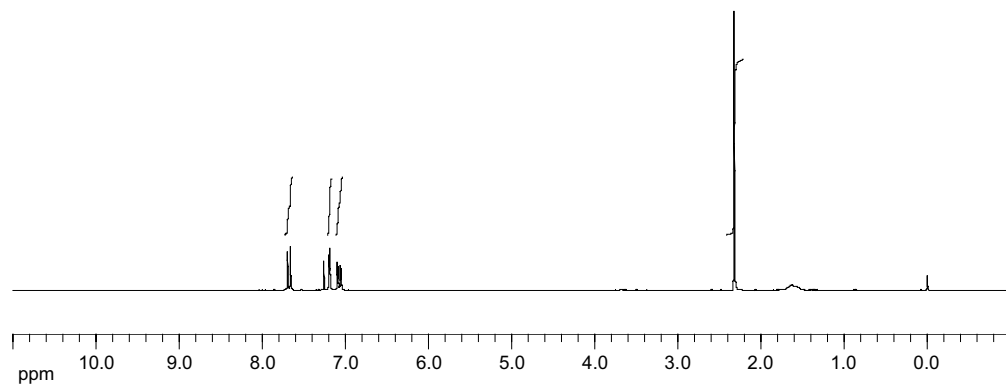
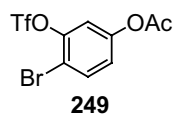


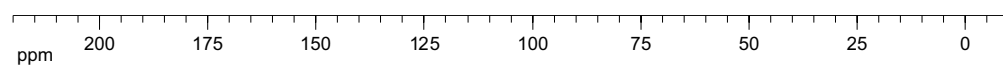
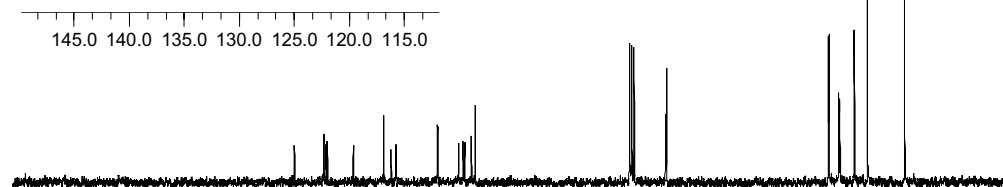
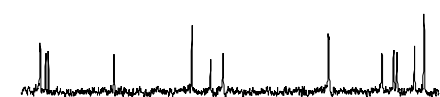
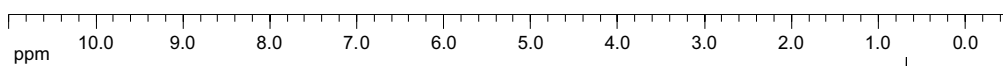
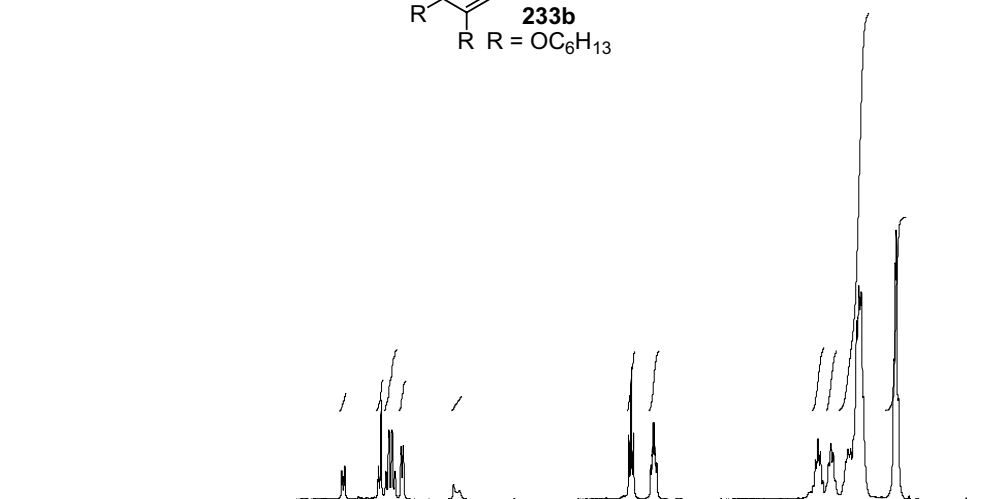
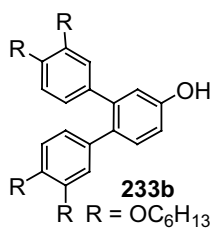




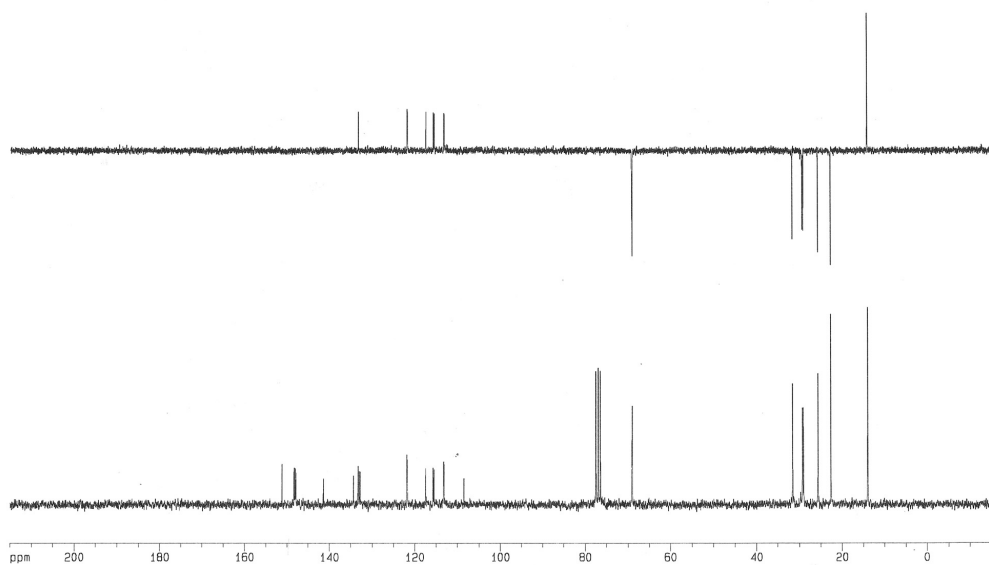
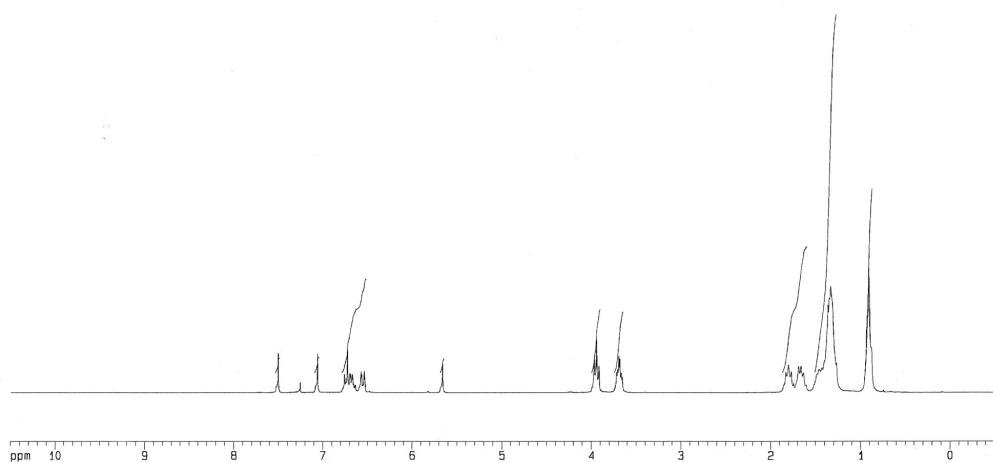
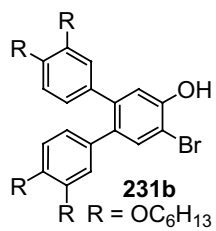
**250b**R = OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>**249b**R = OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>

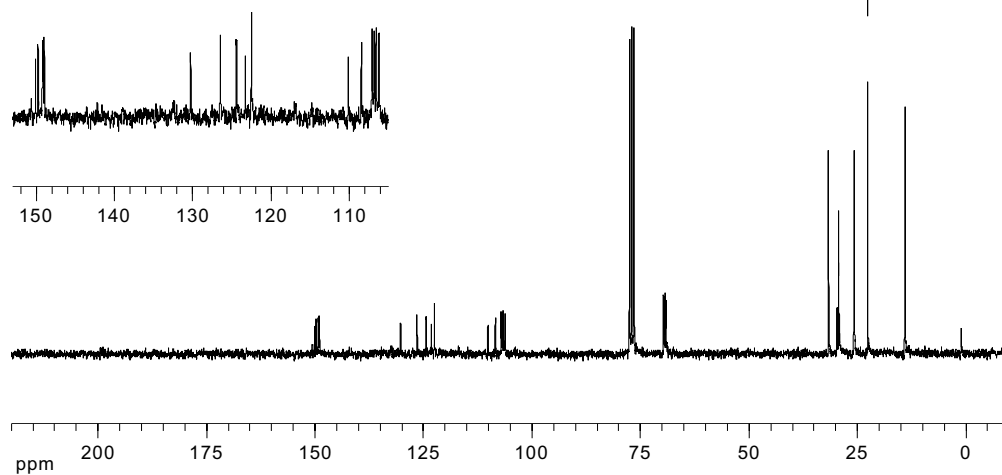
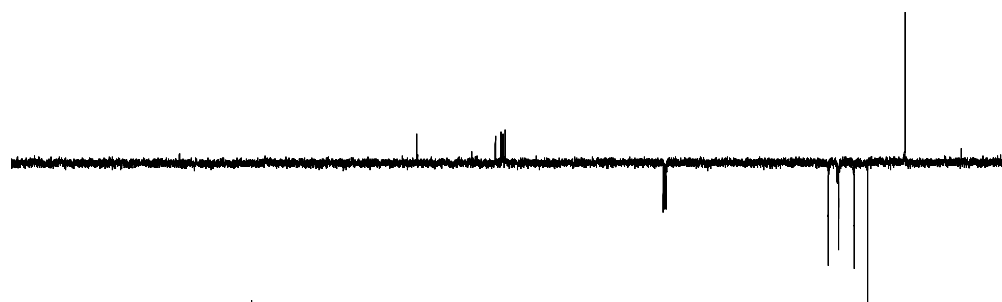
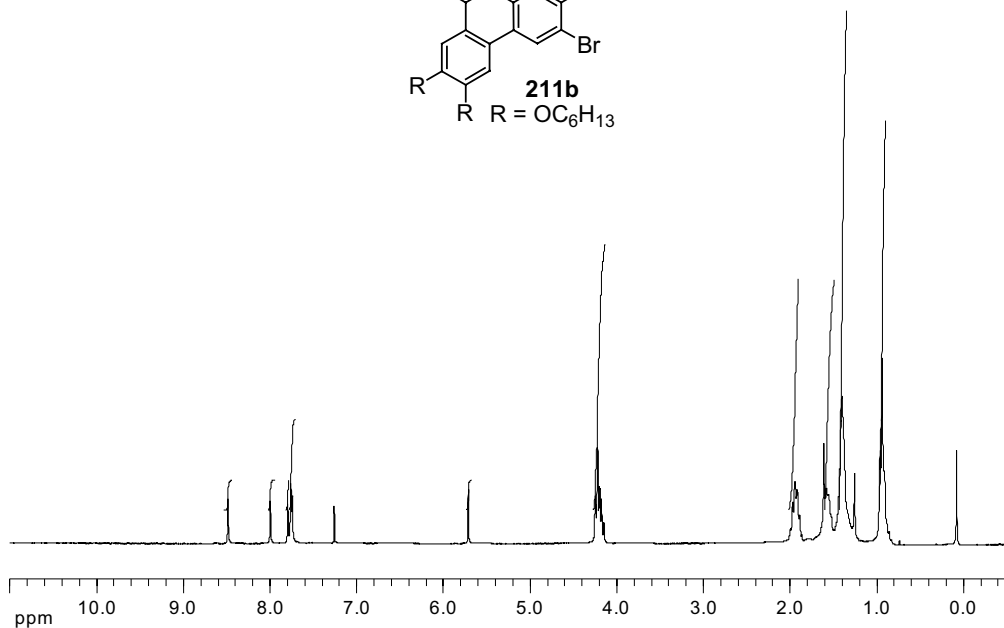
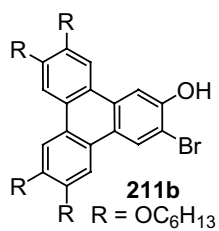


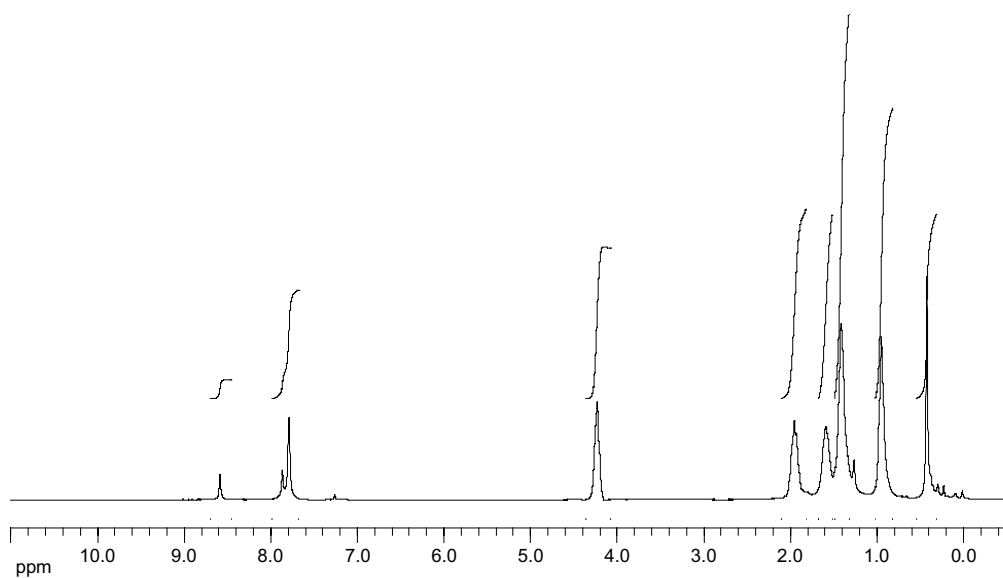
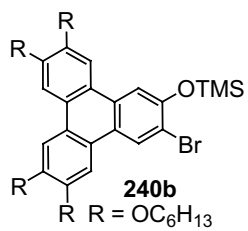


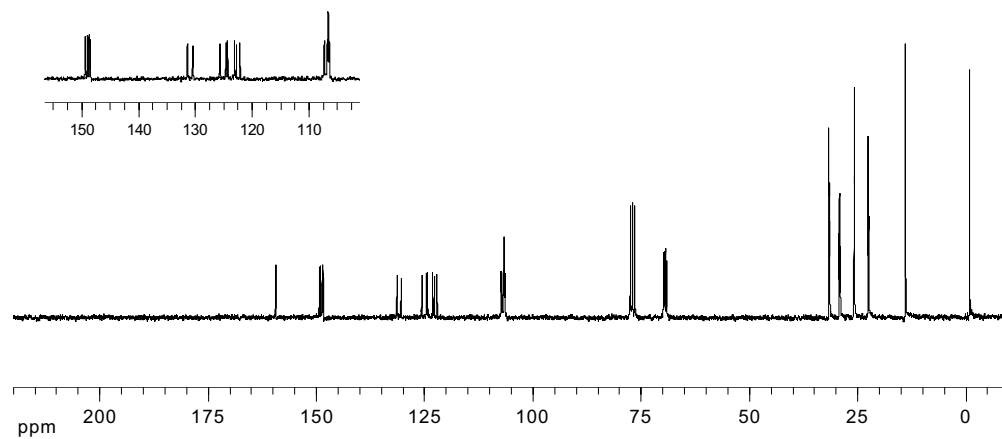
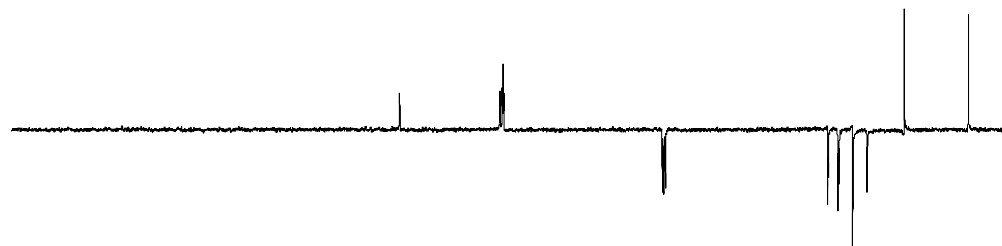
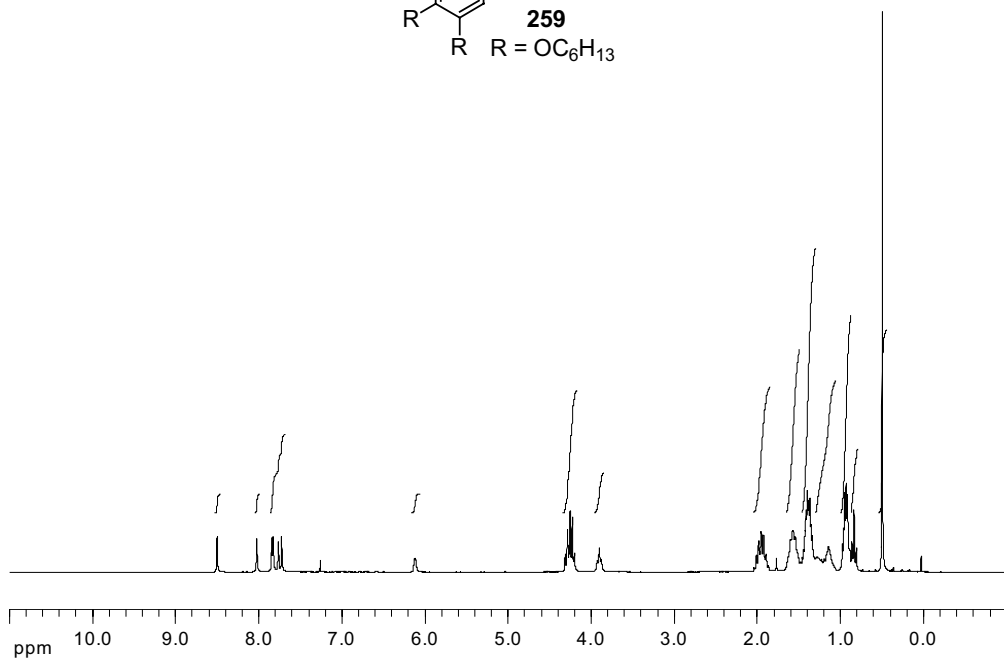
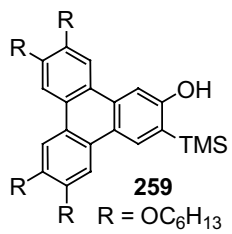


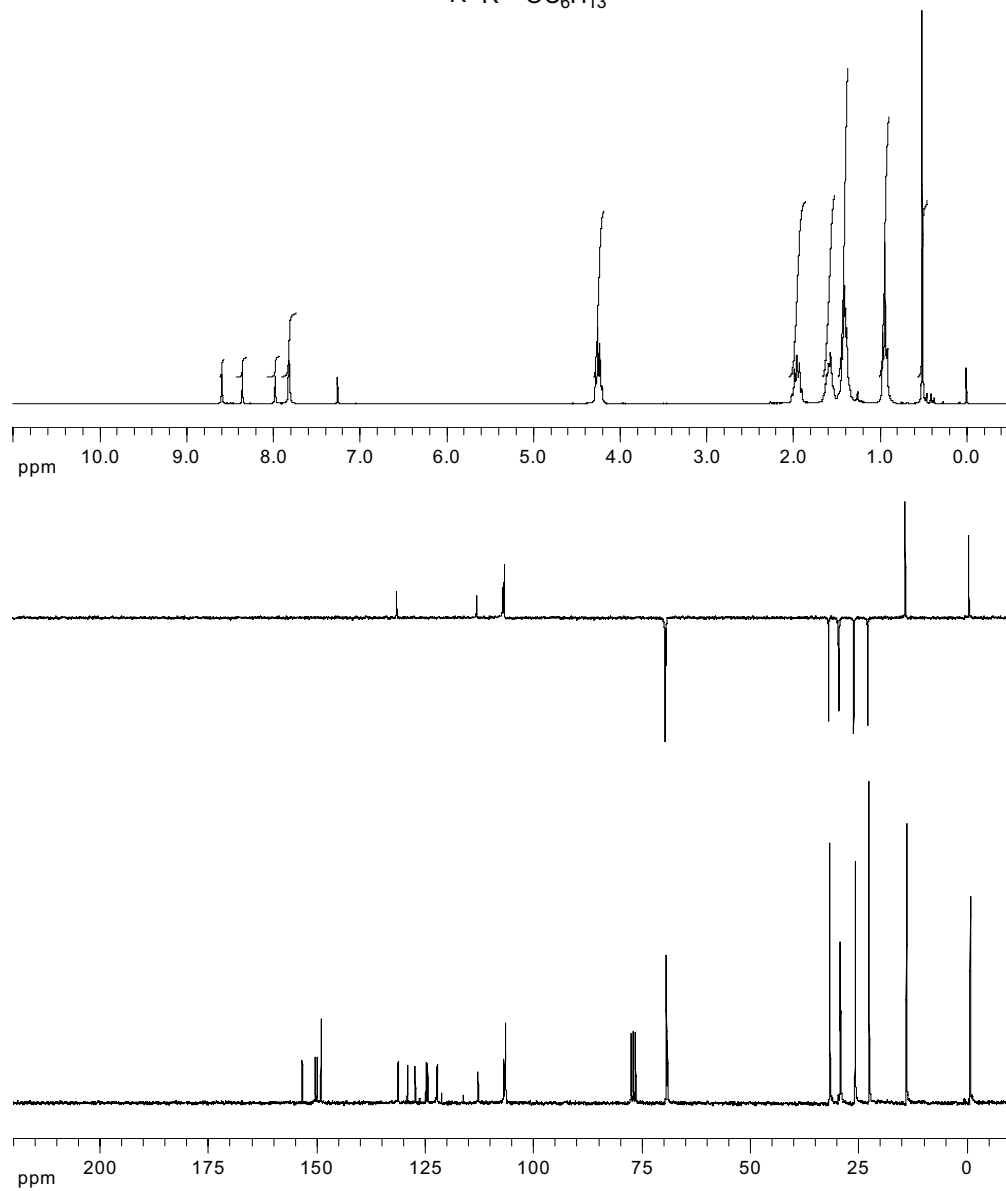
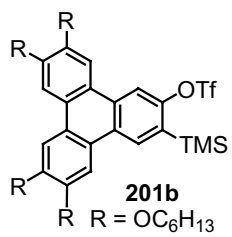


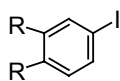
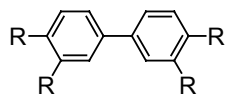
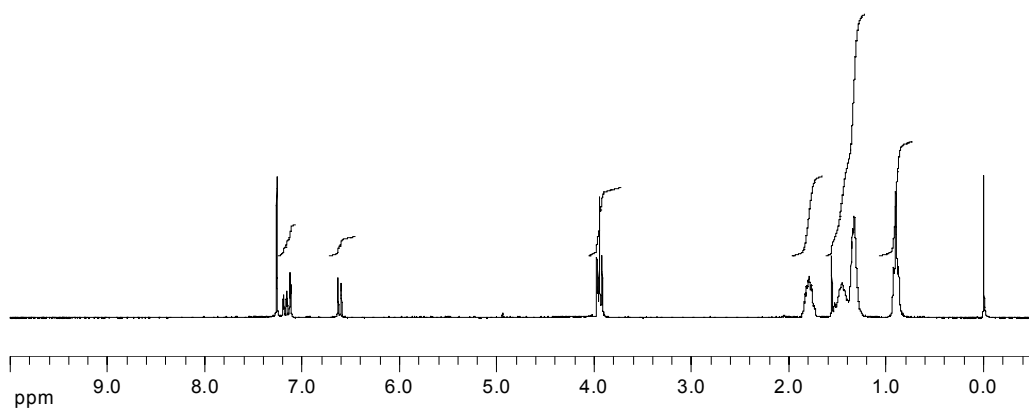
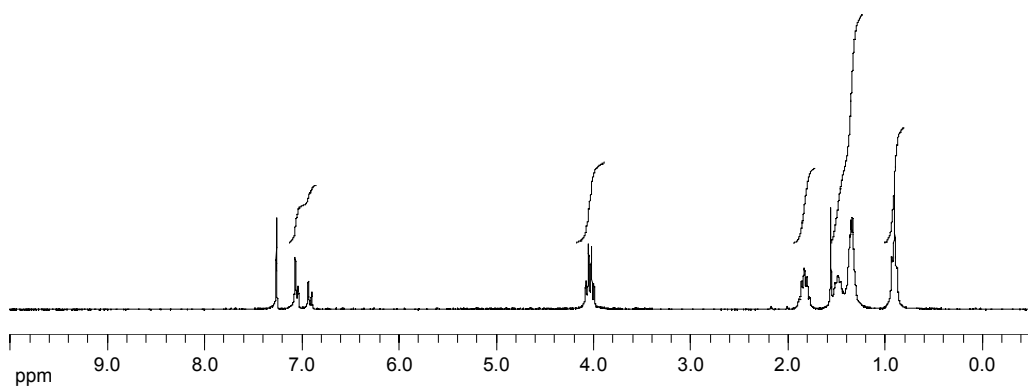


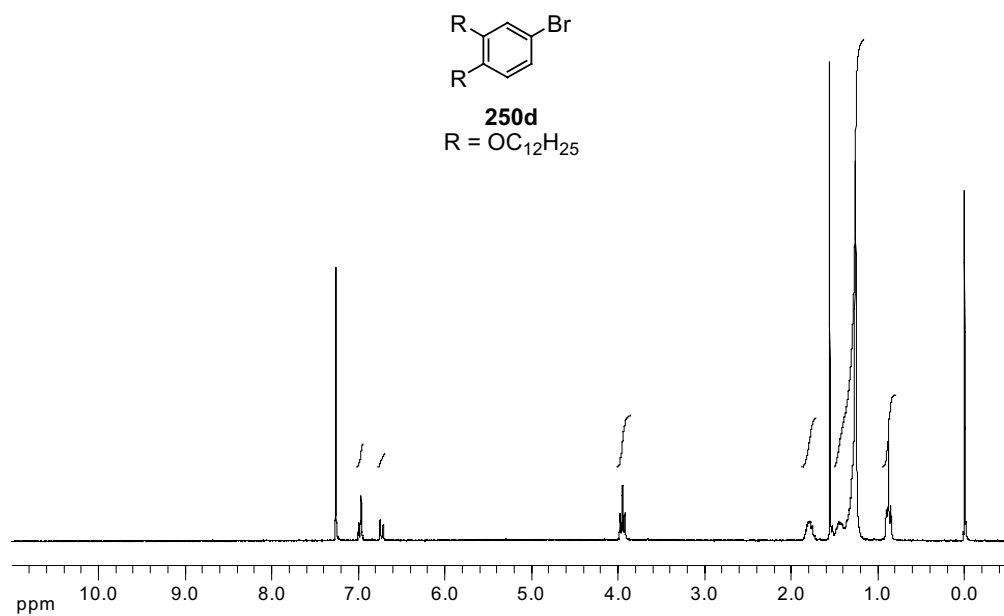
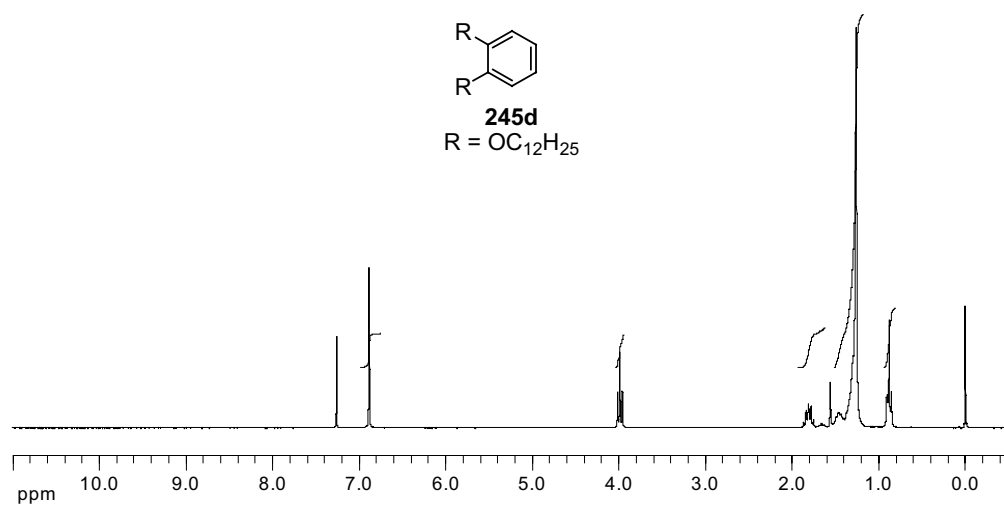


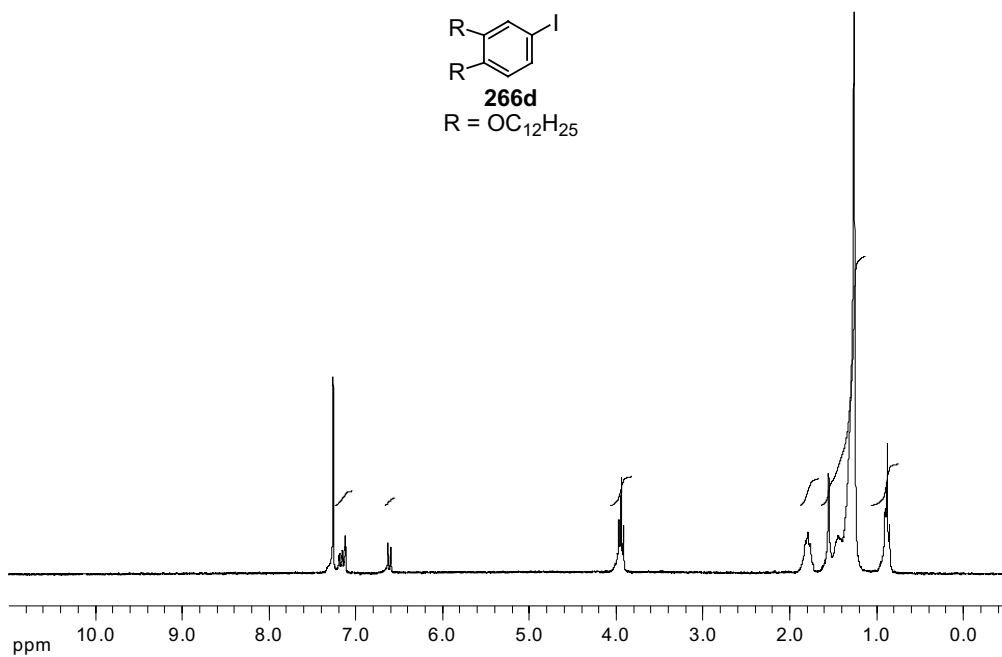
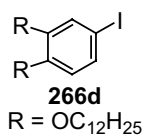
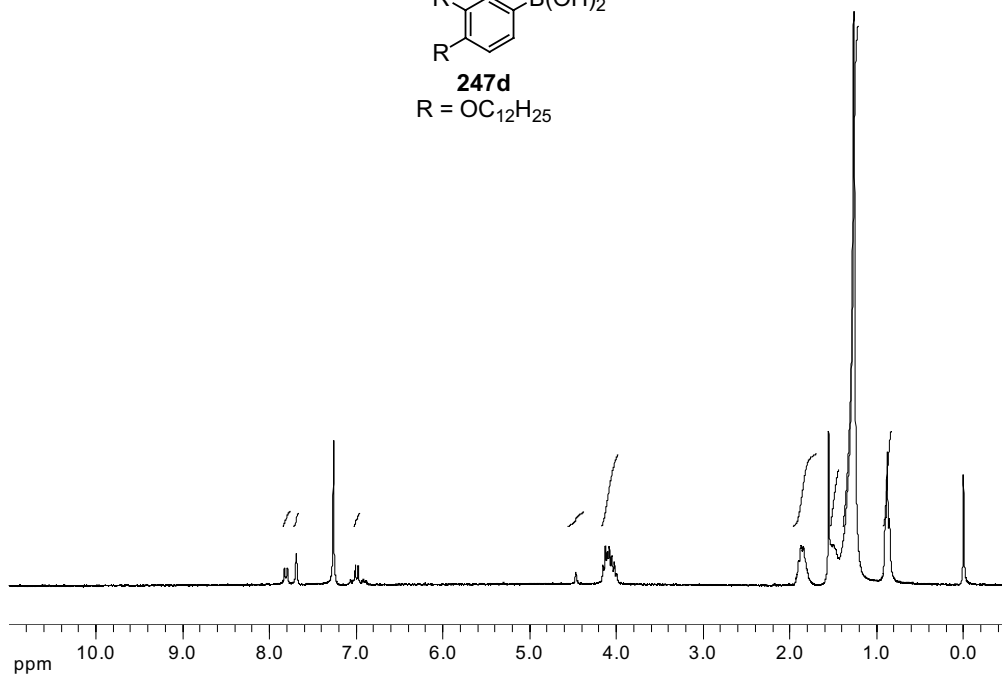
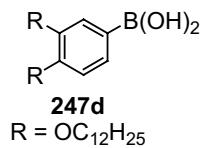




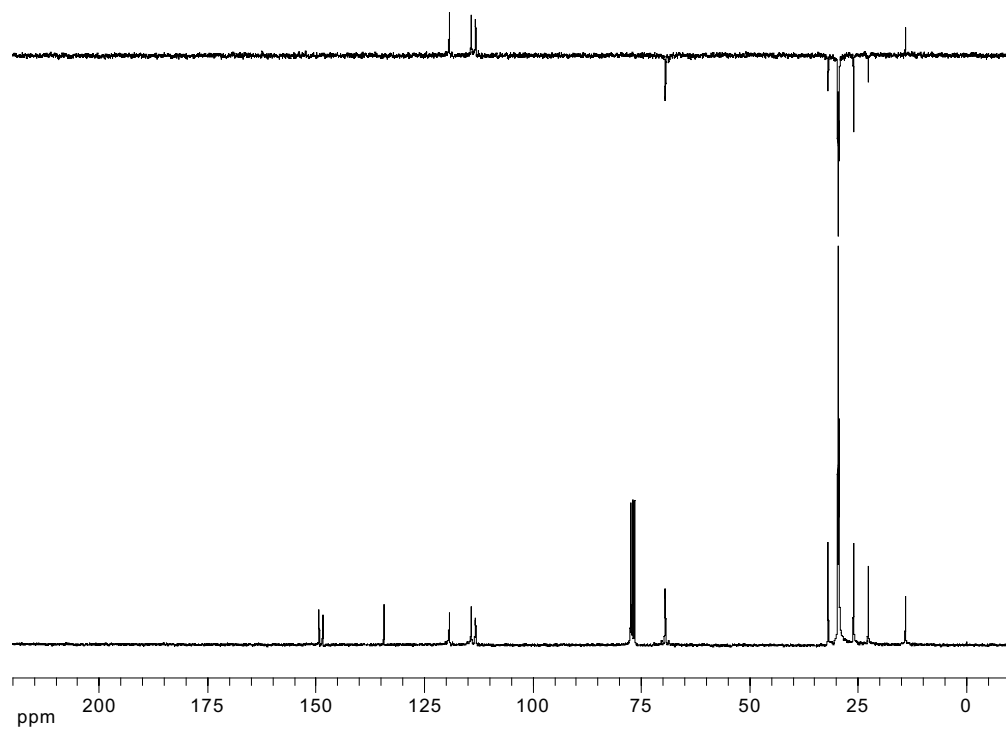
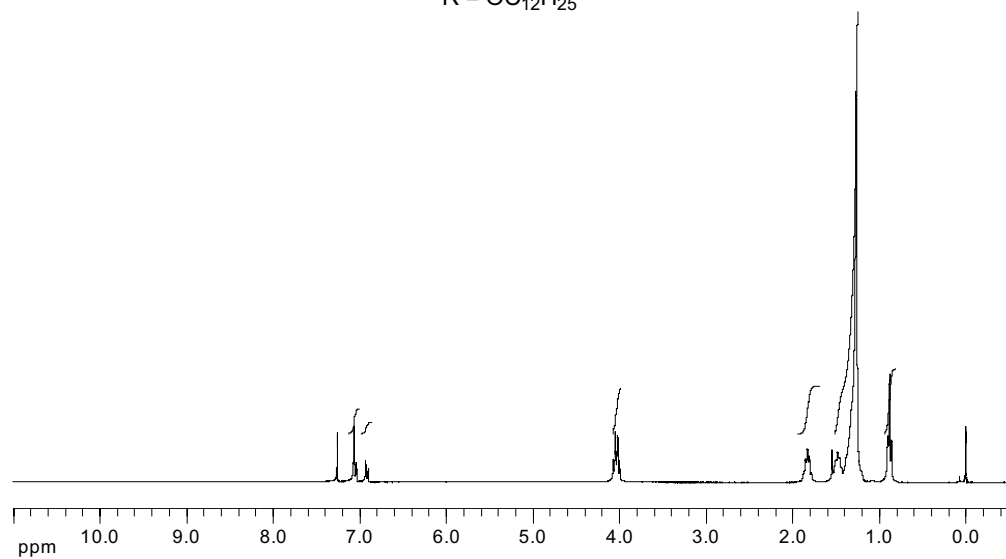
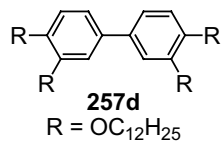


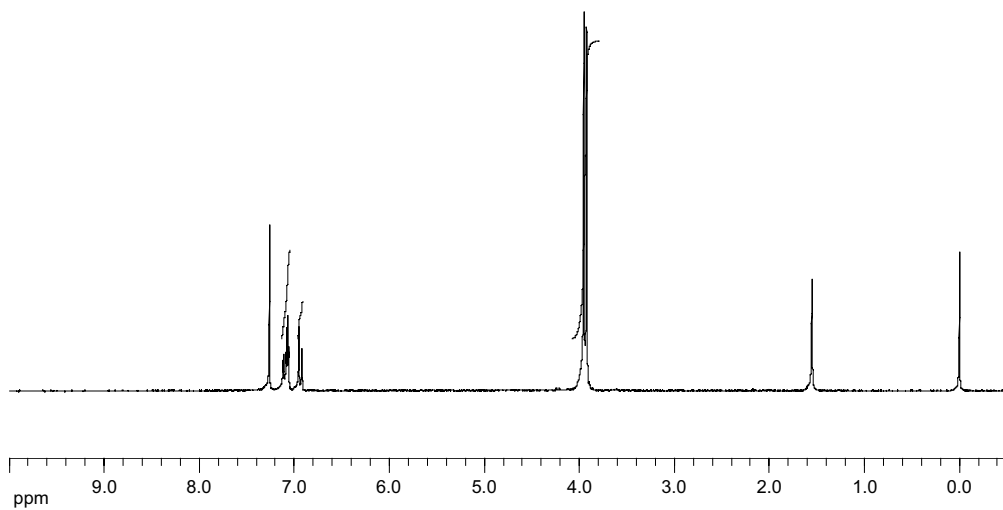
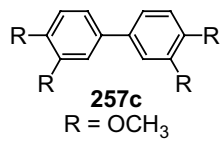
**266b**R = OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>**257b**R = OC<sub>6</sub>H<sub>13</sub>

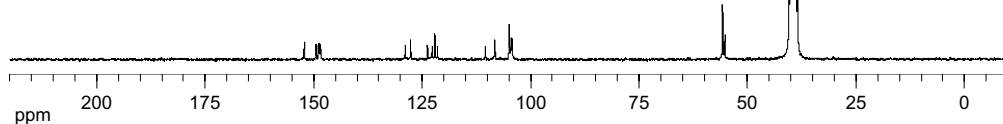
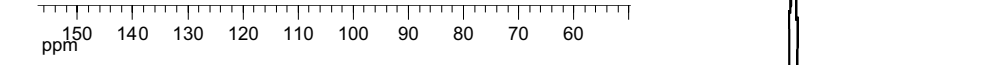
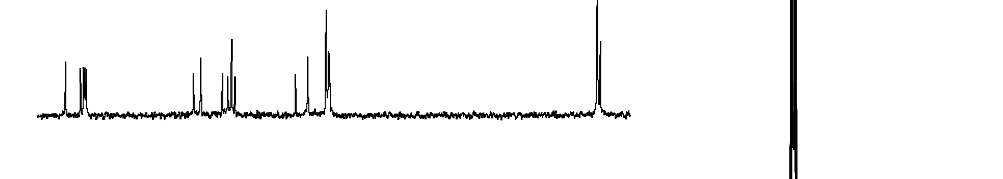
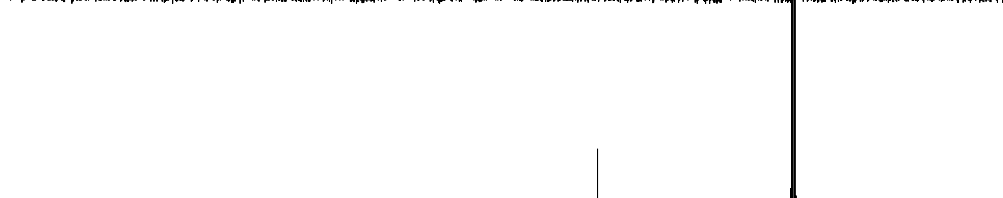
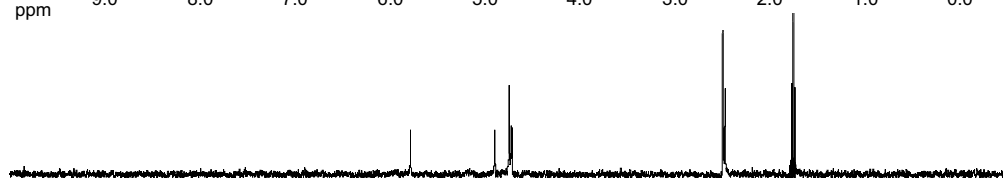
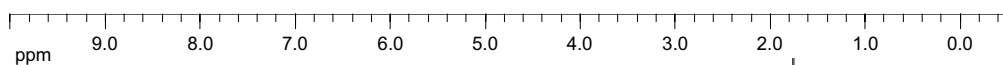
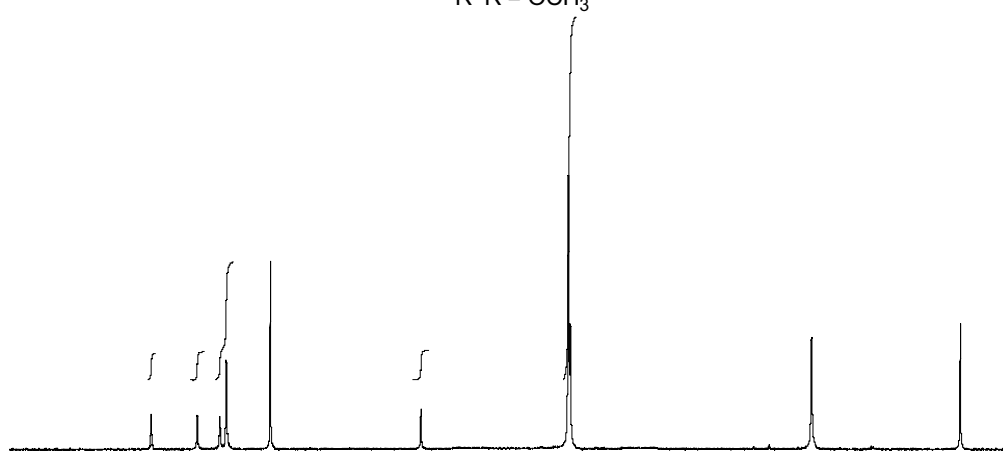
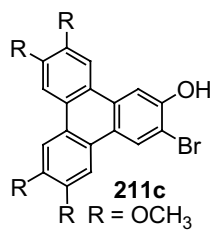


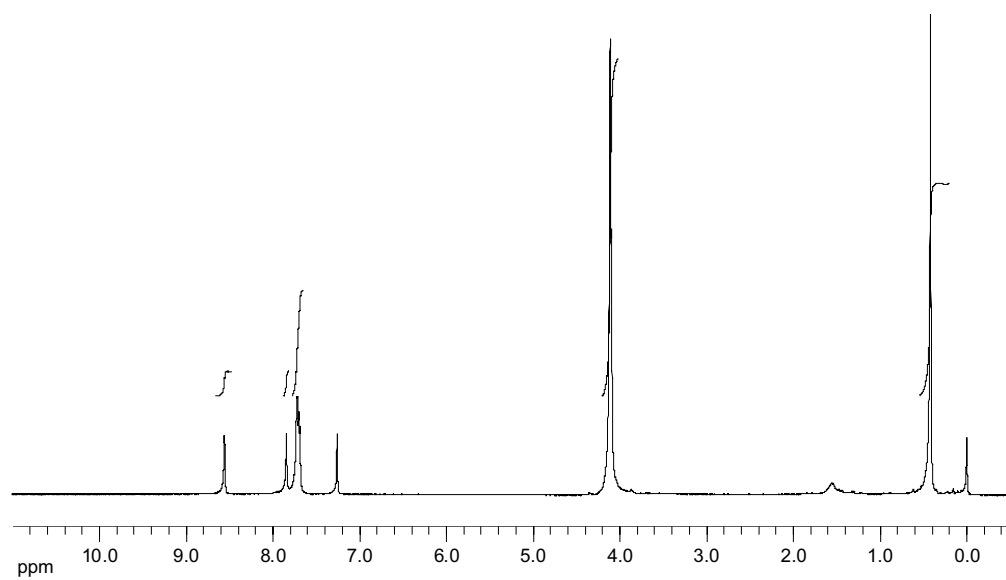
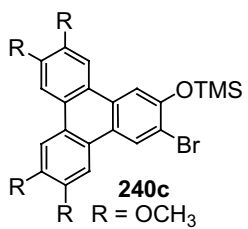


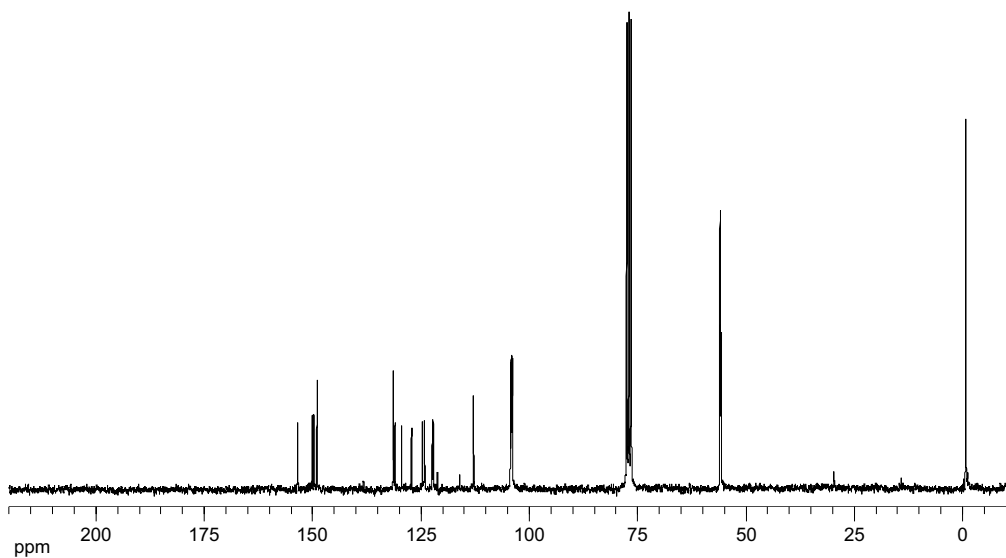
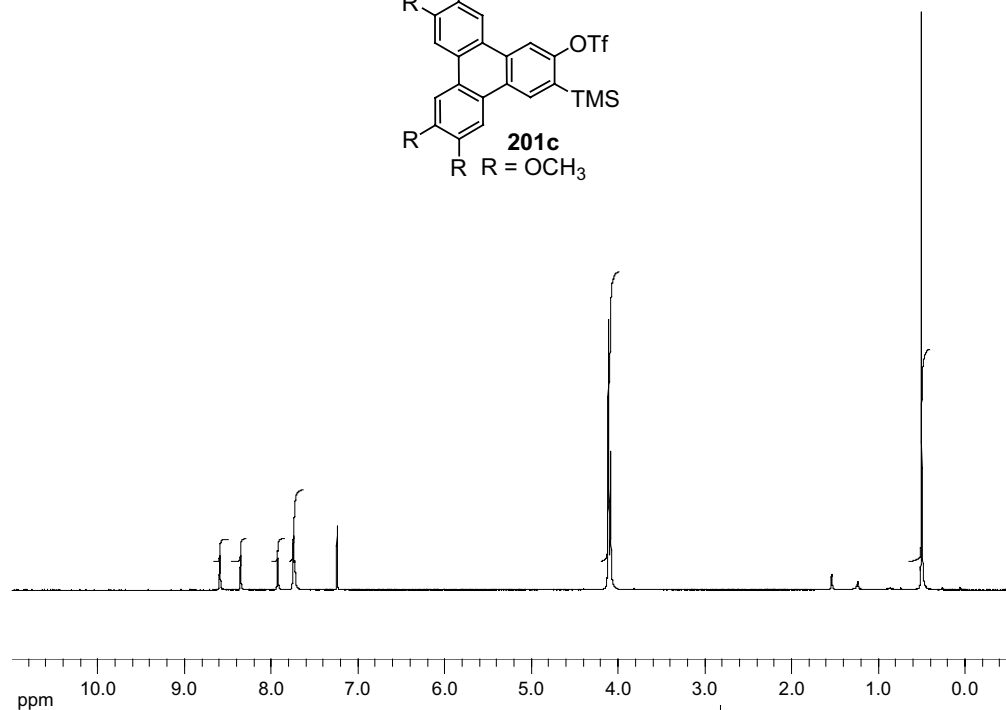
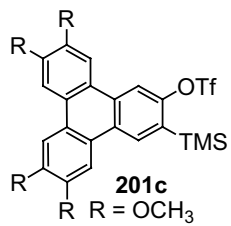


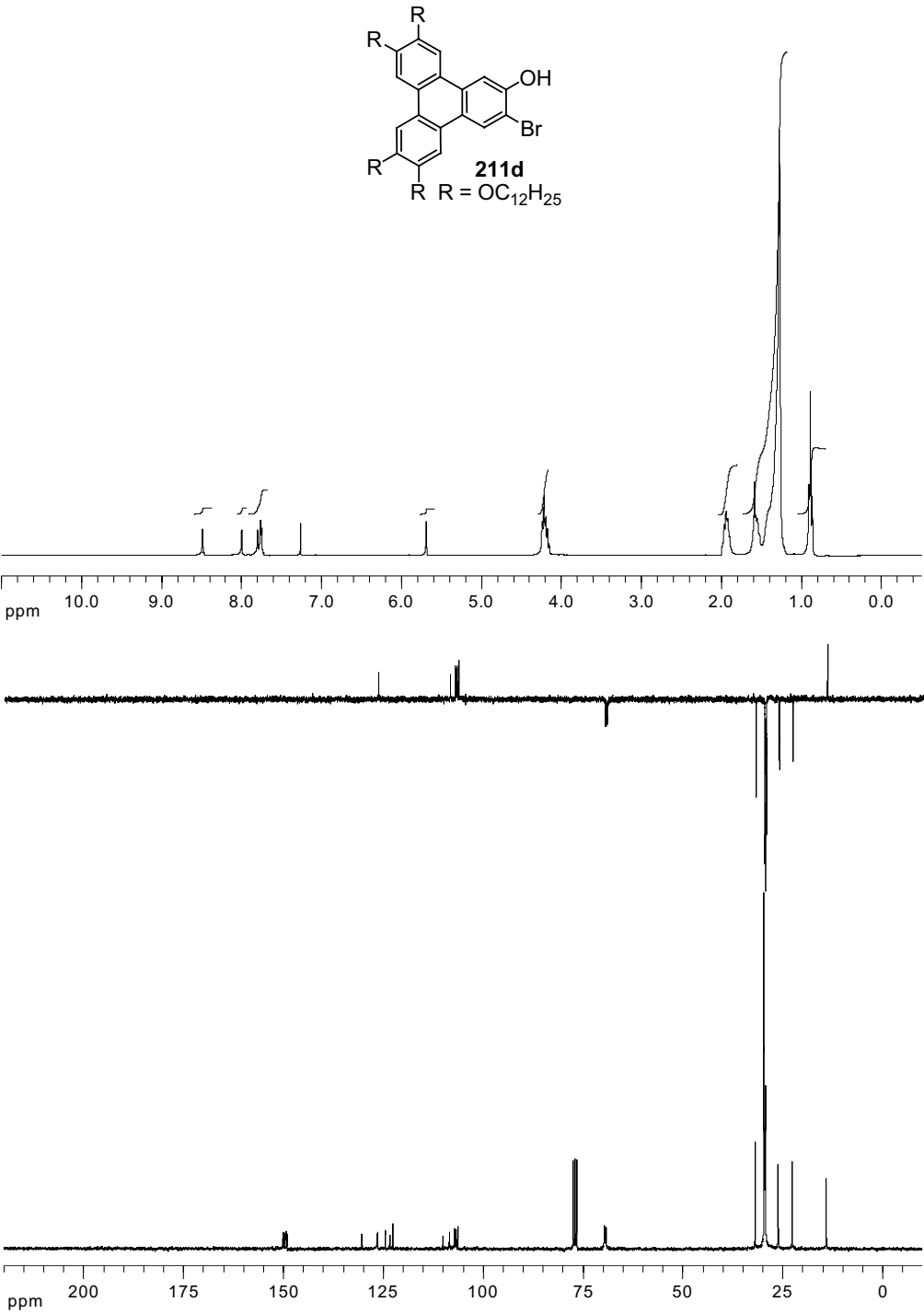


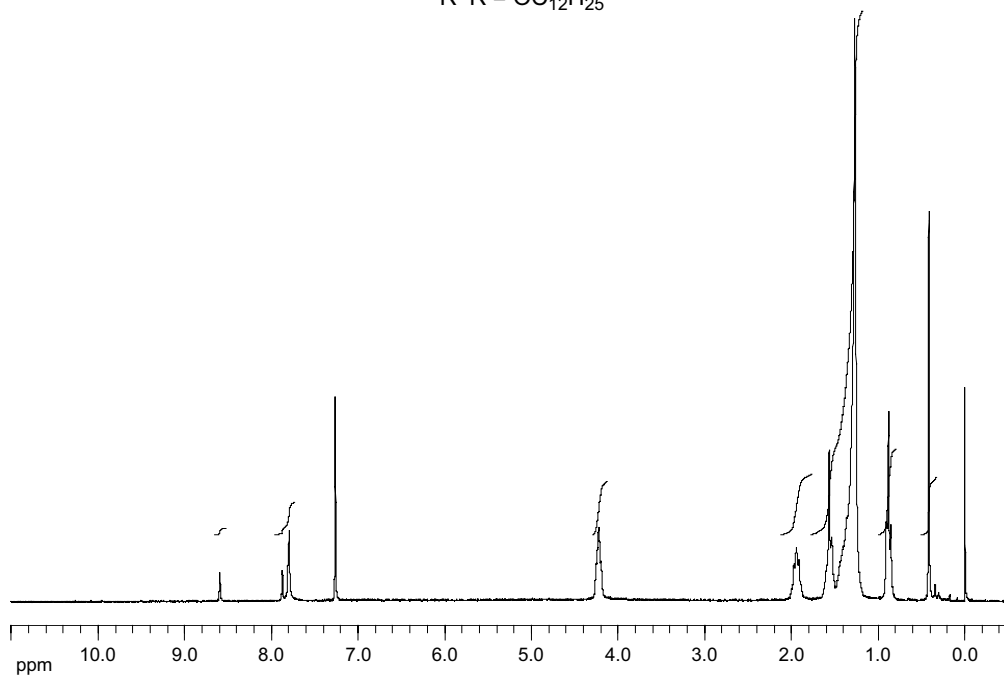
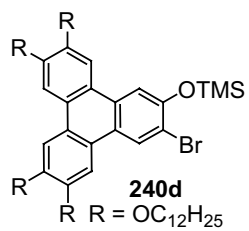


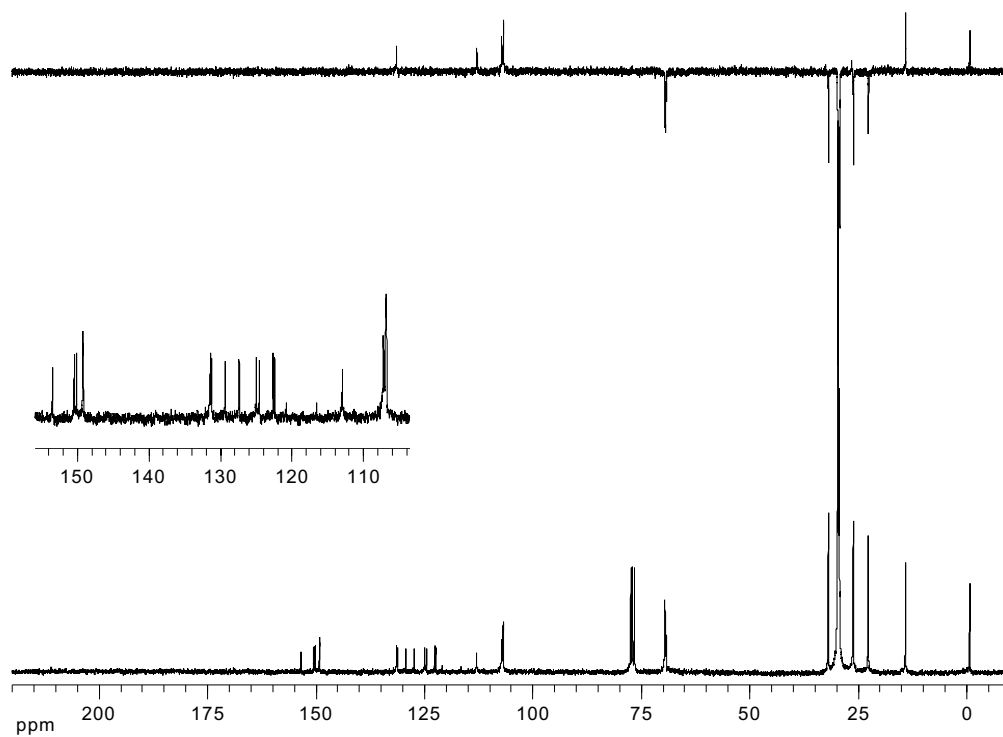
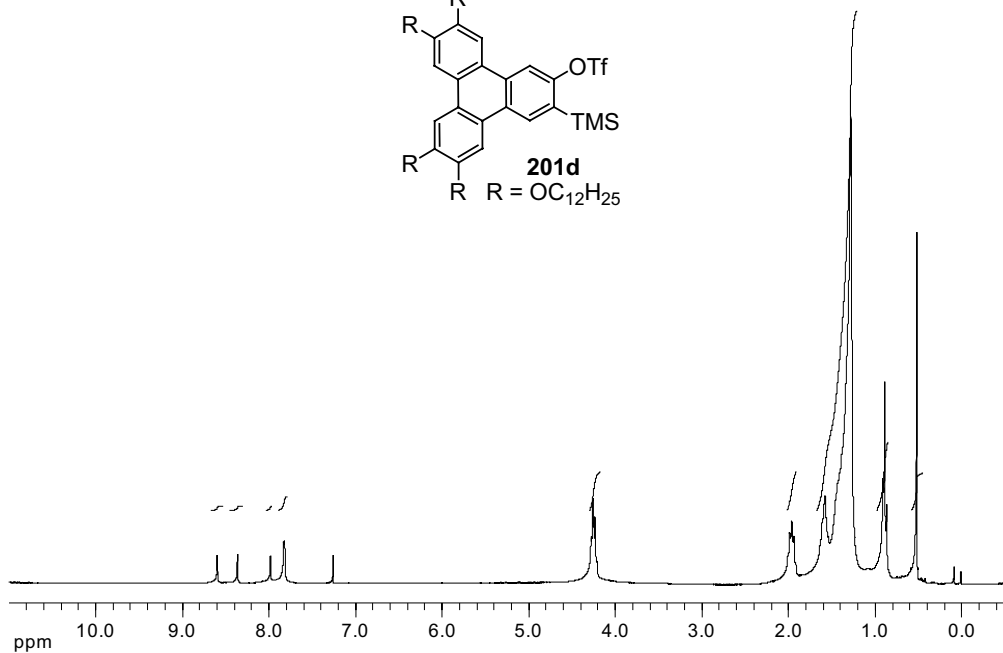
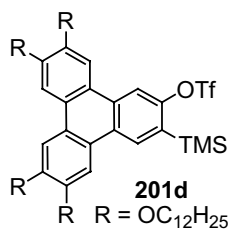




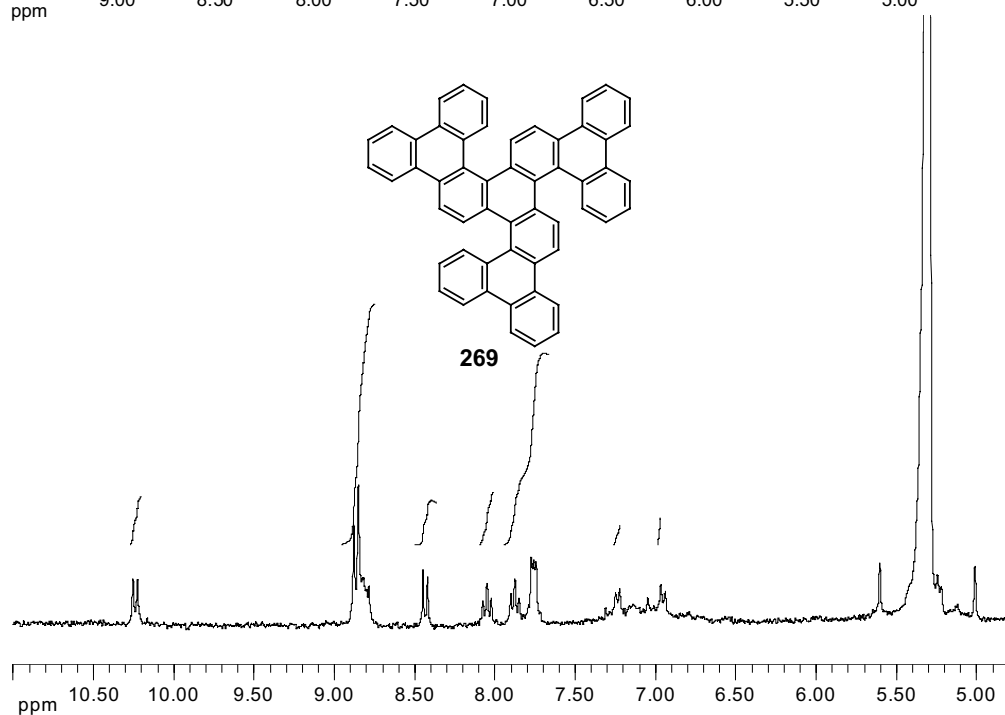
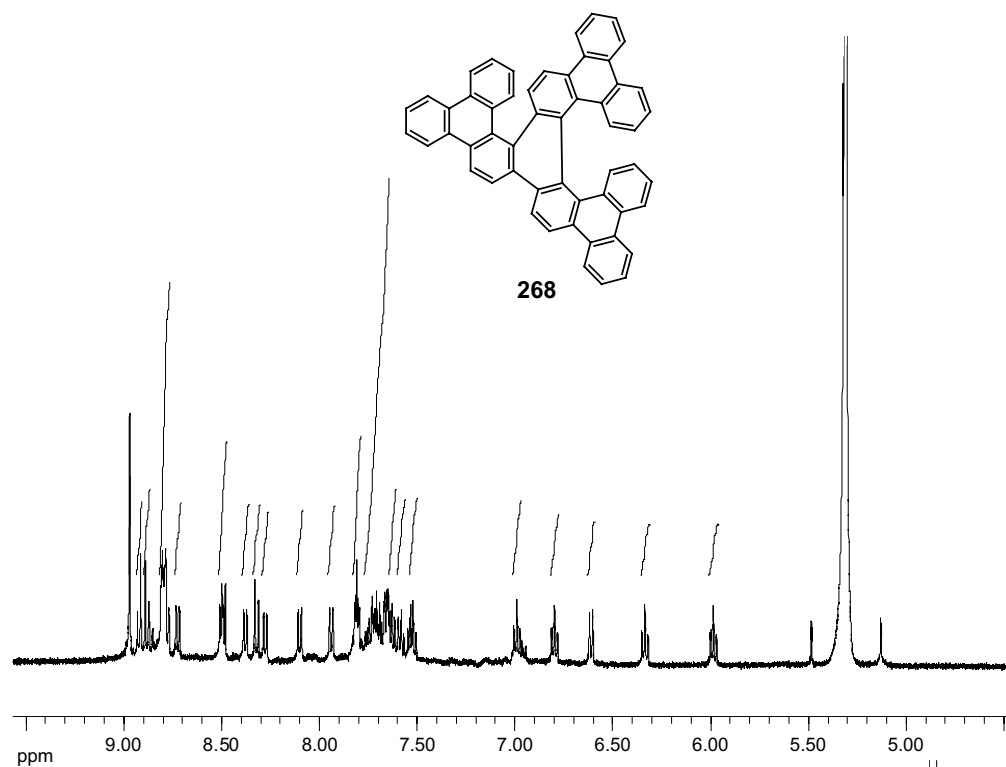


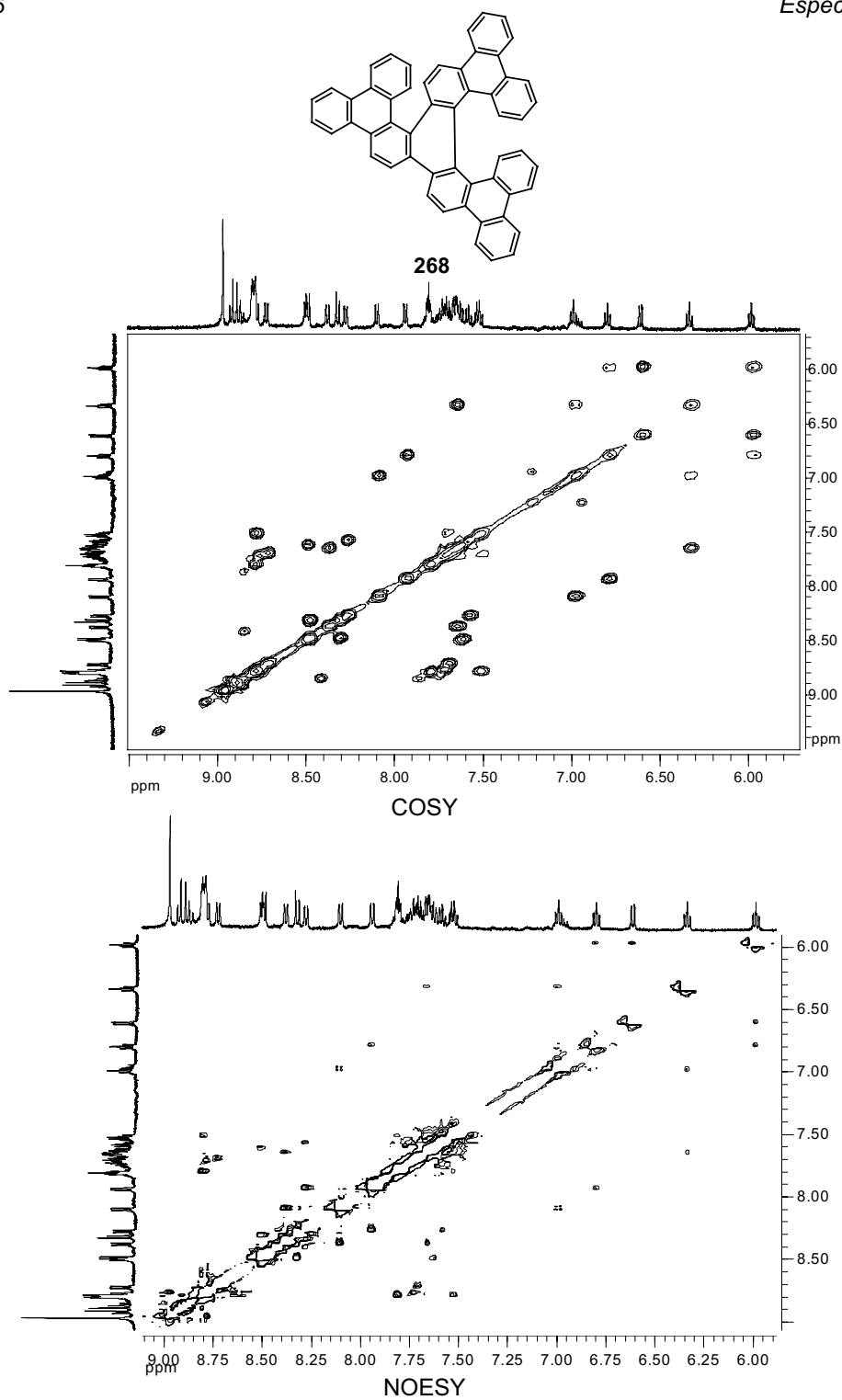


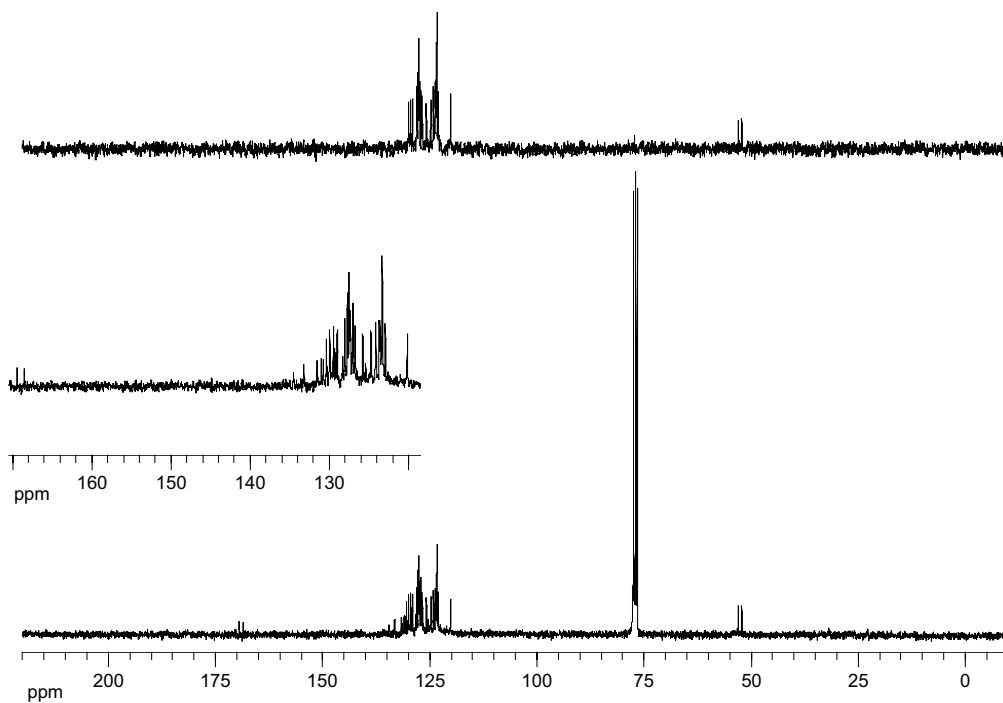
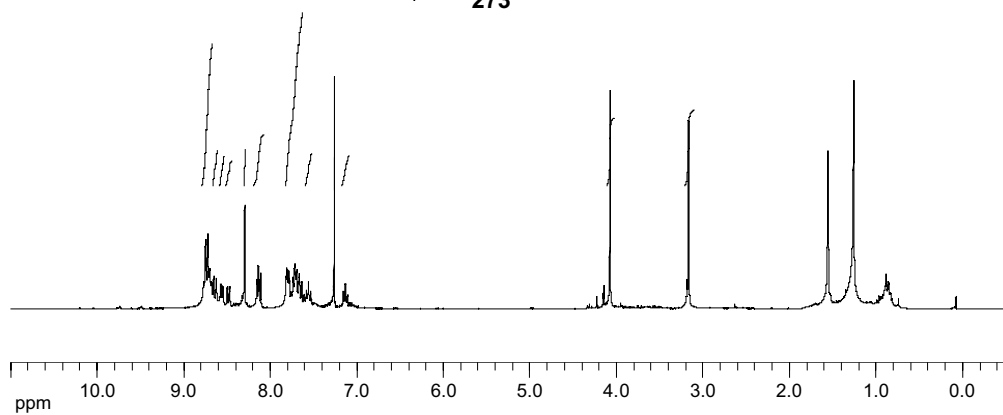
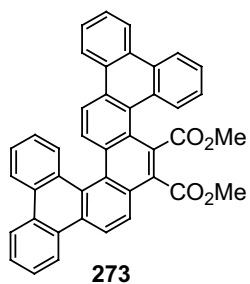


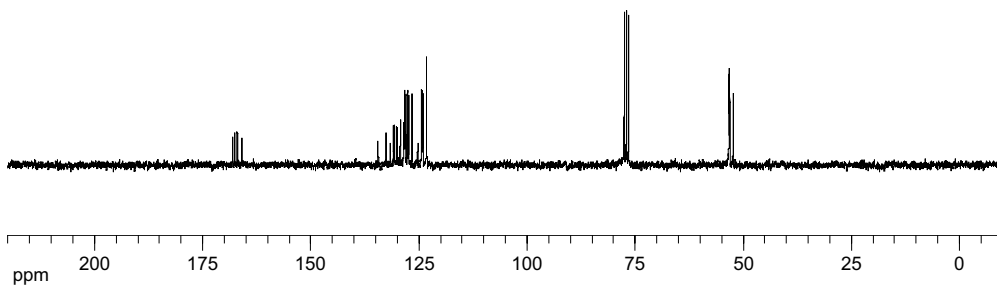
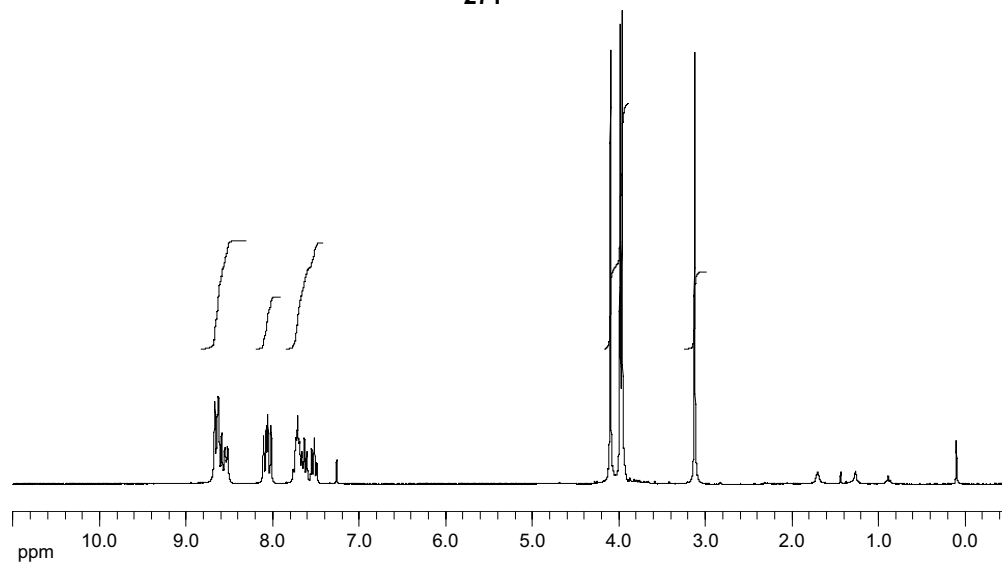
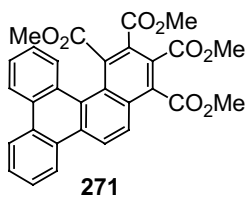


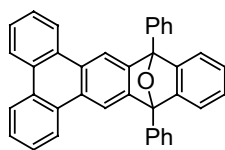
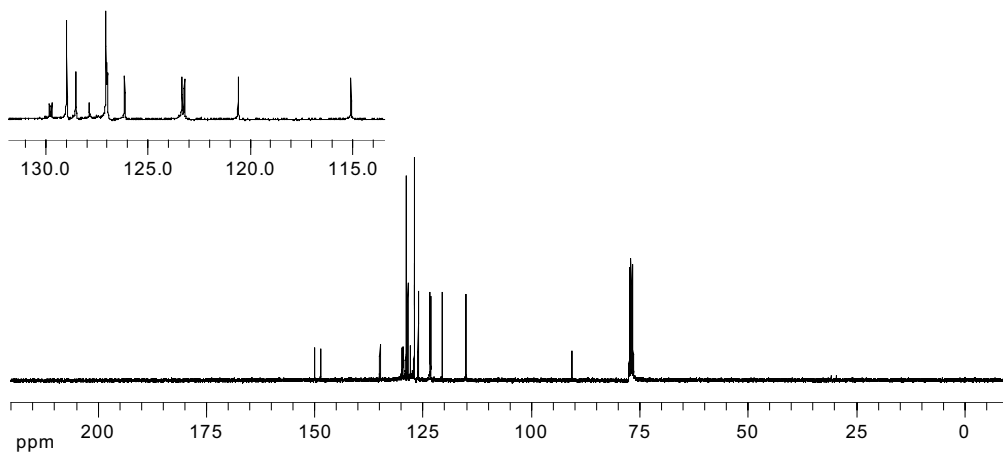
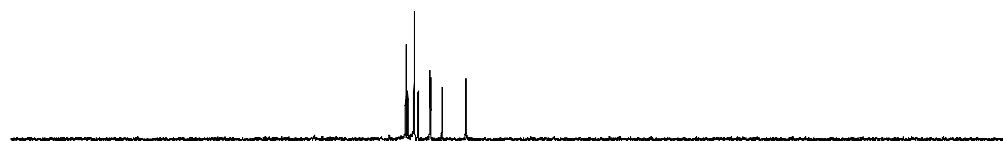
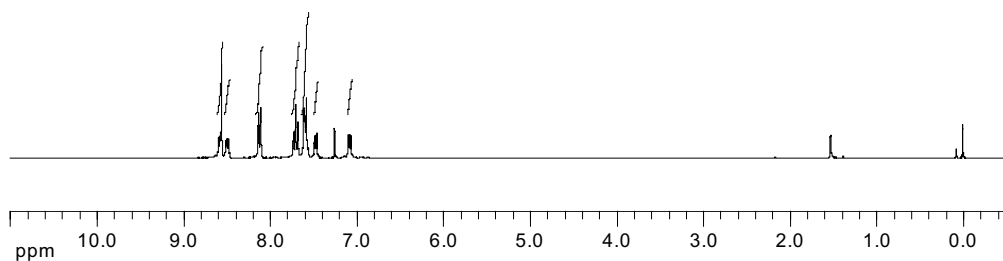


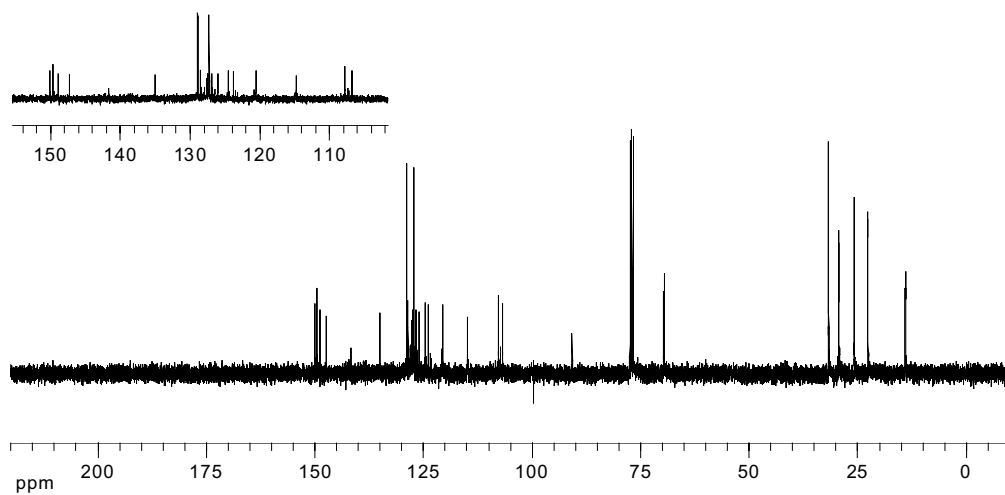
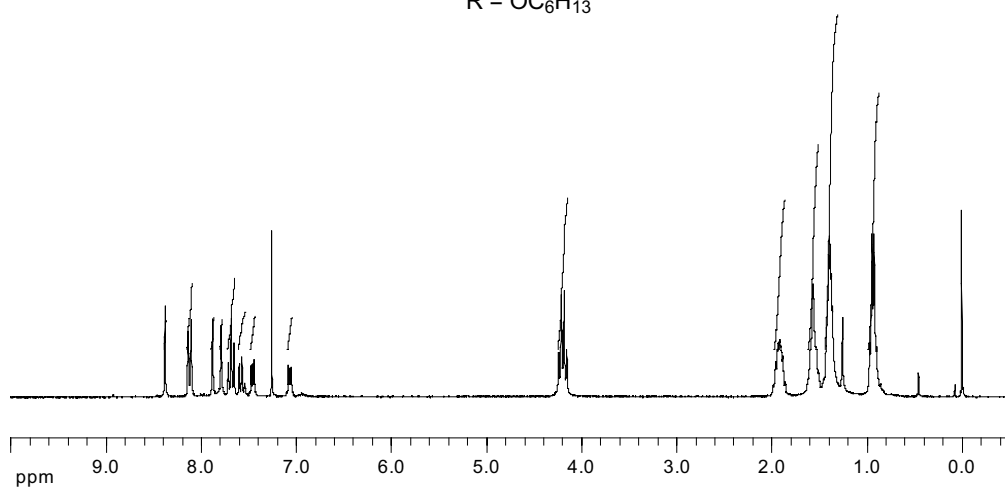
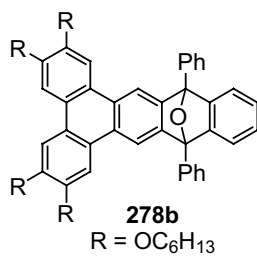


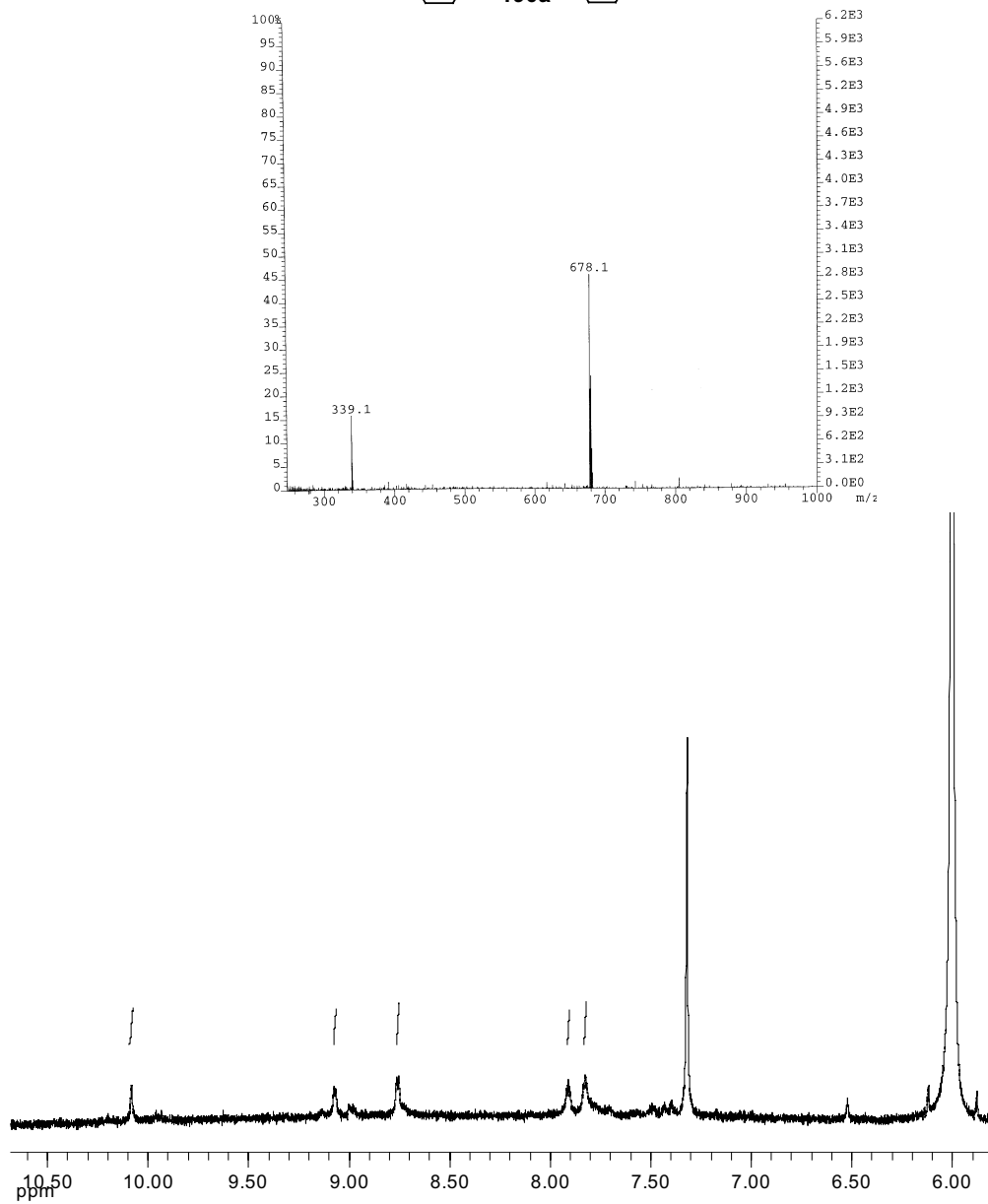
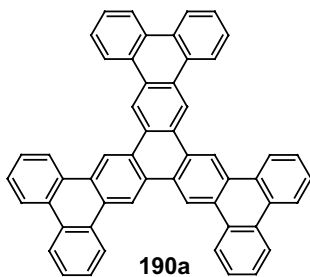


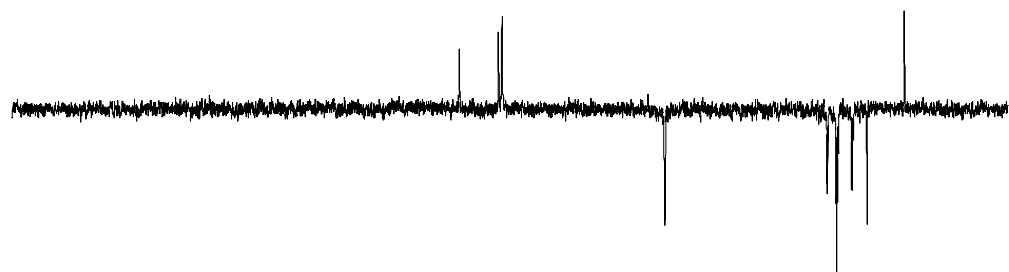
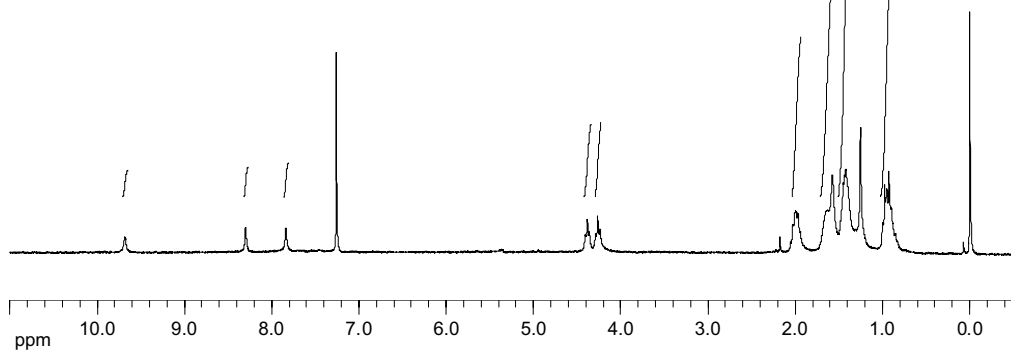
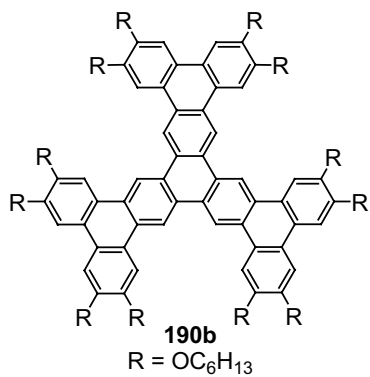




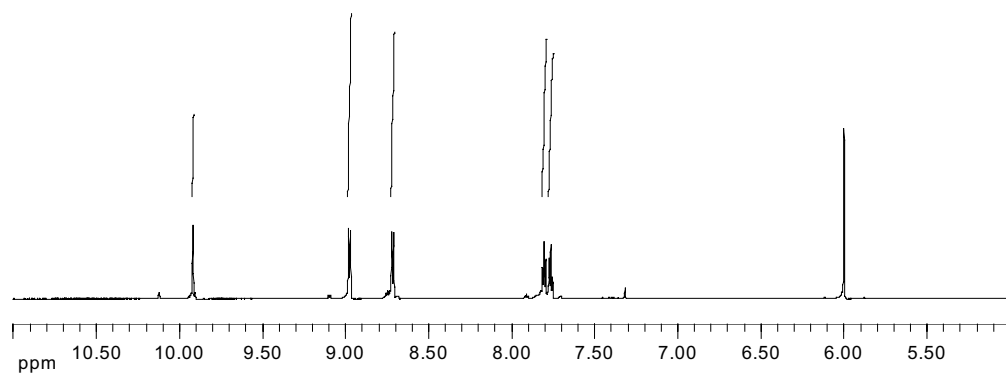
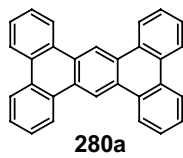
**278a**

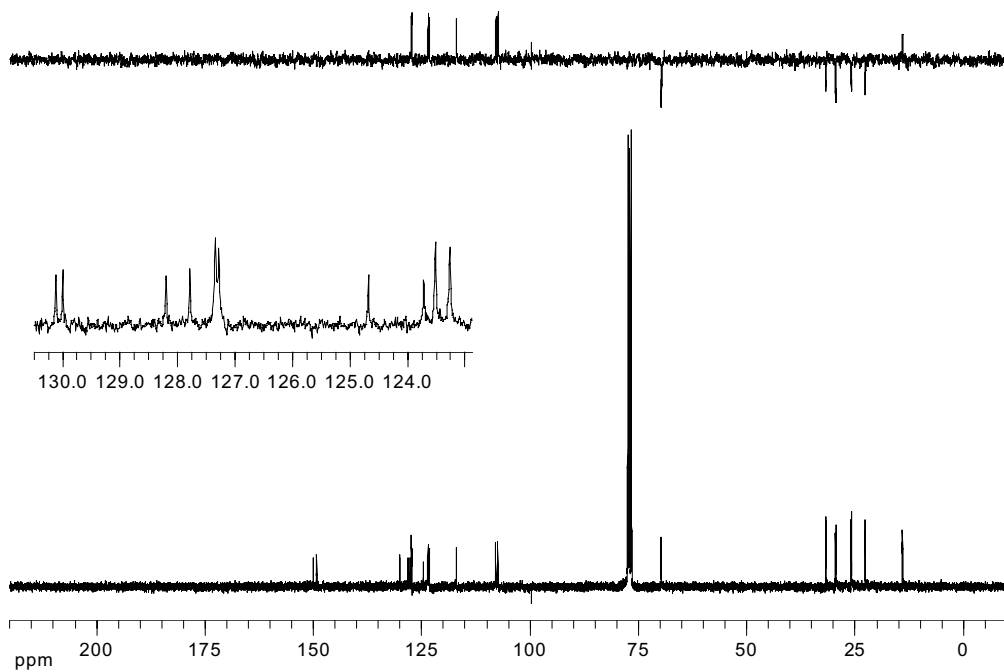
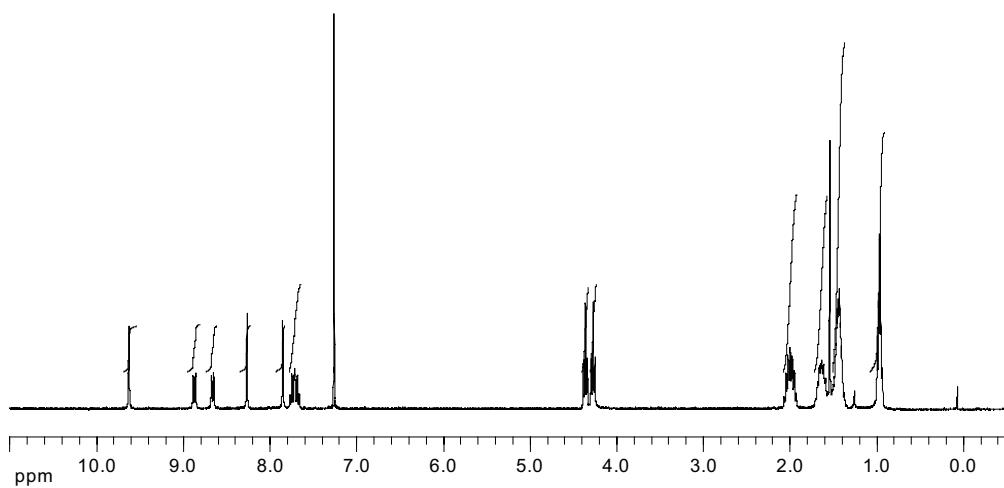
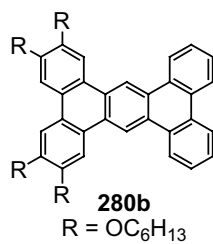


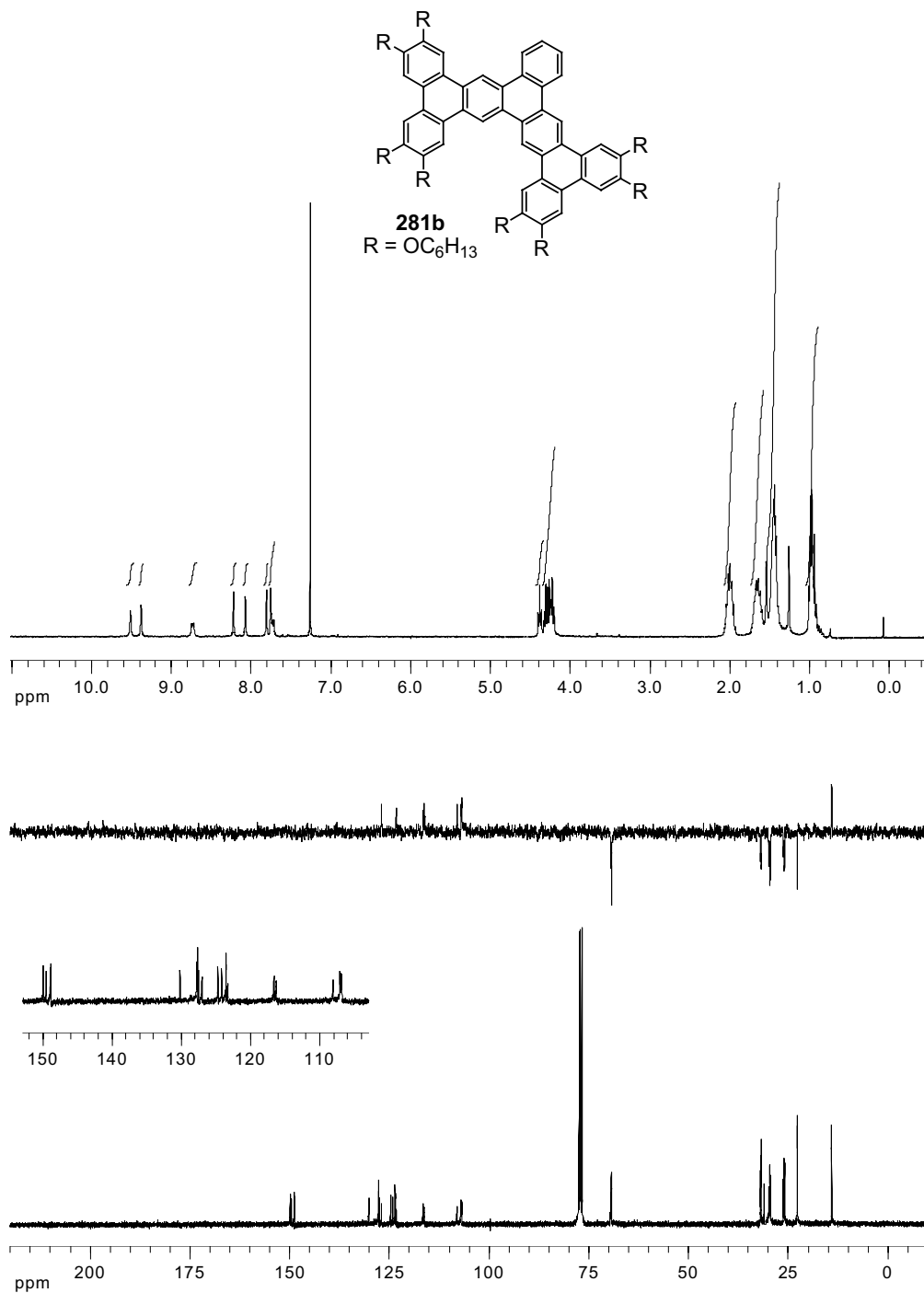


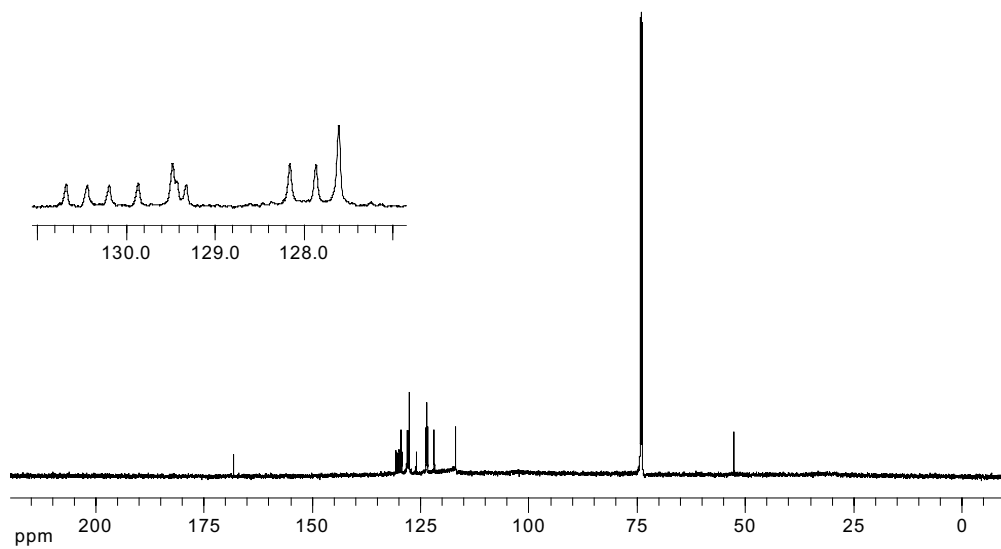
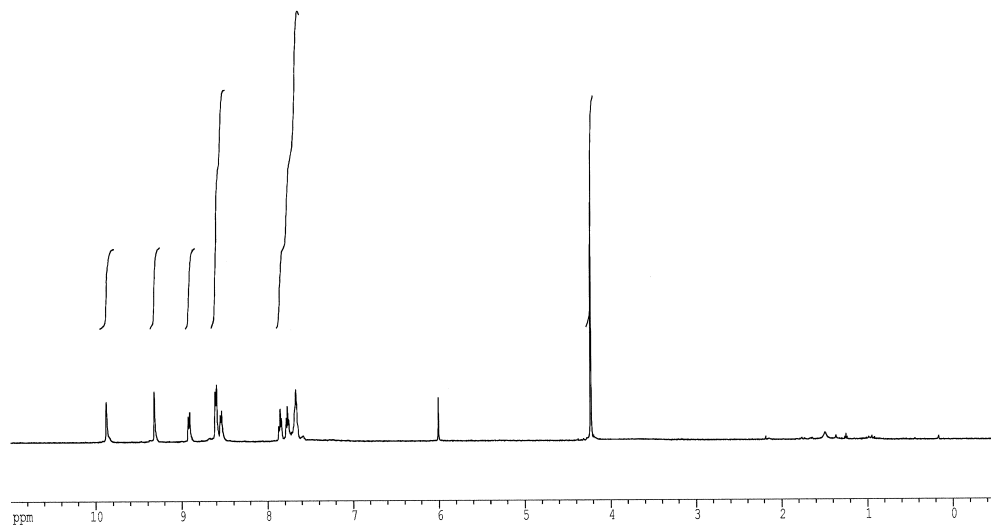
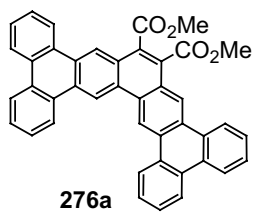


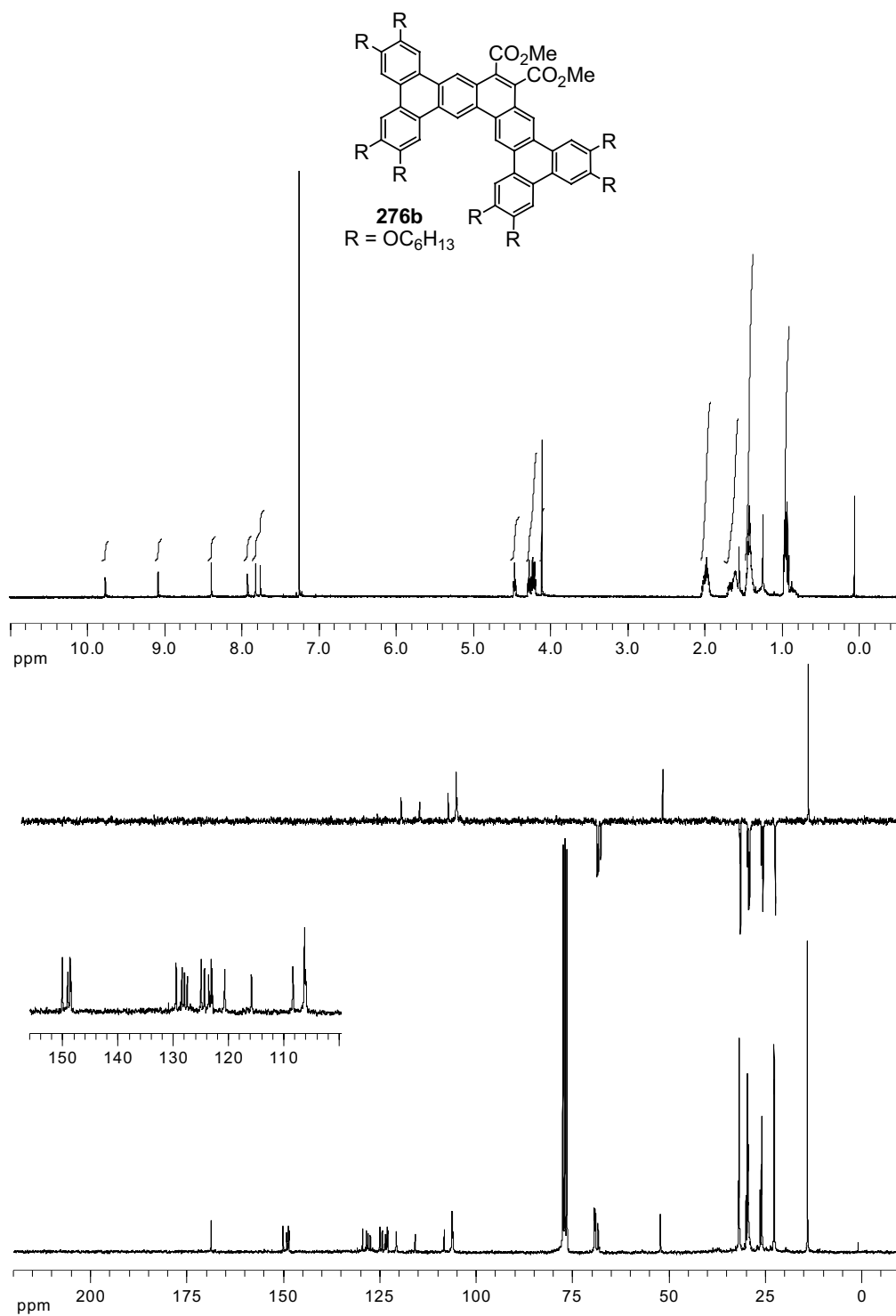












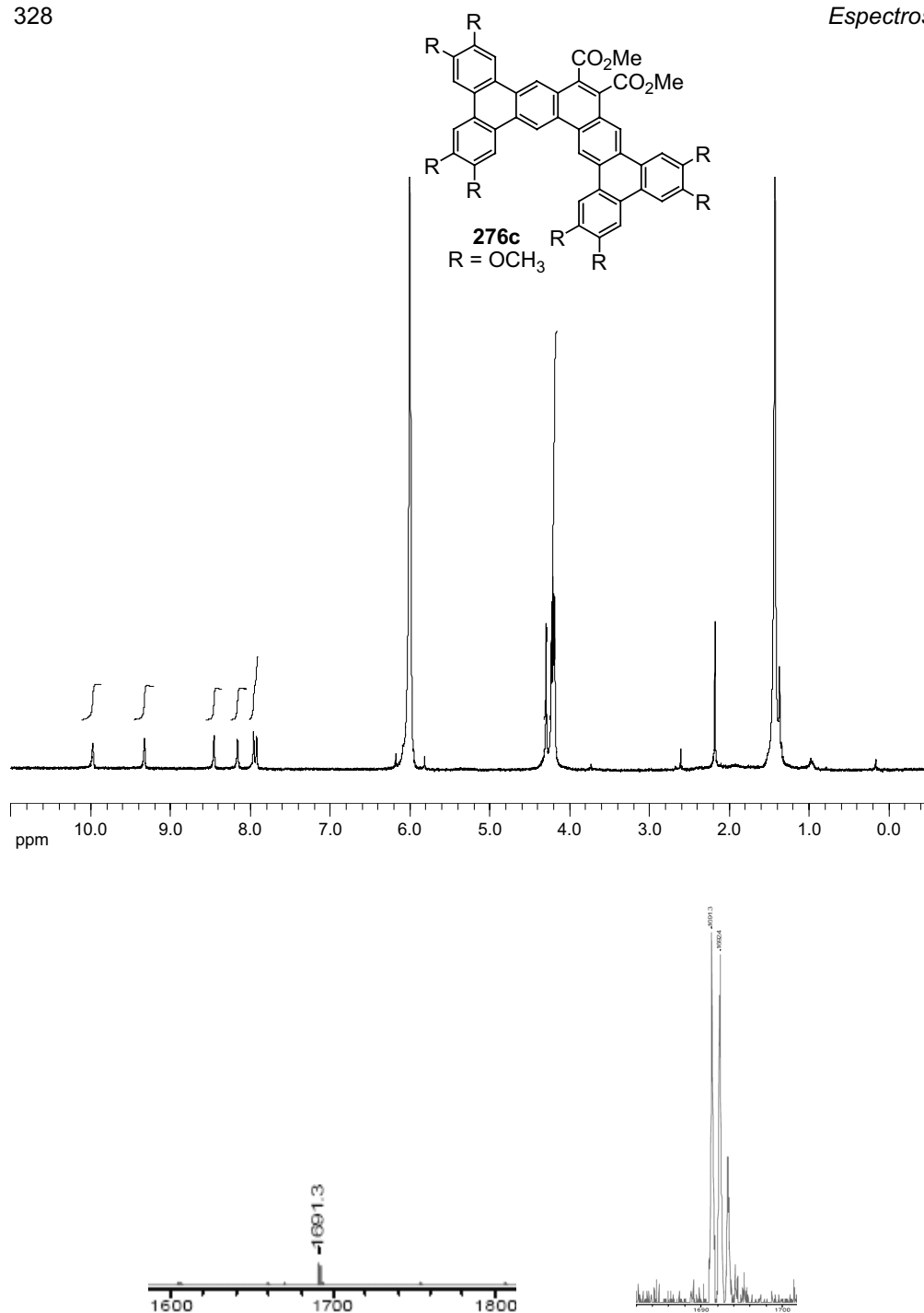
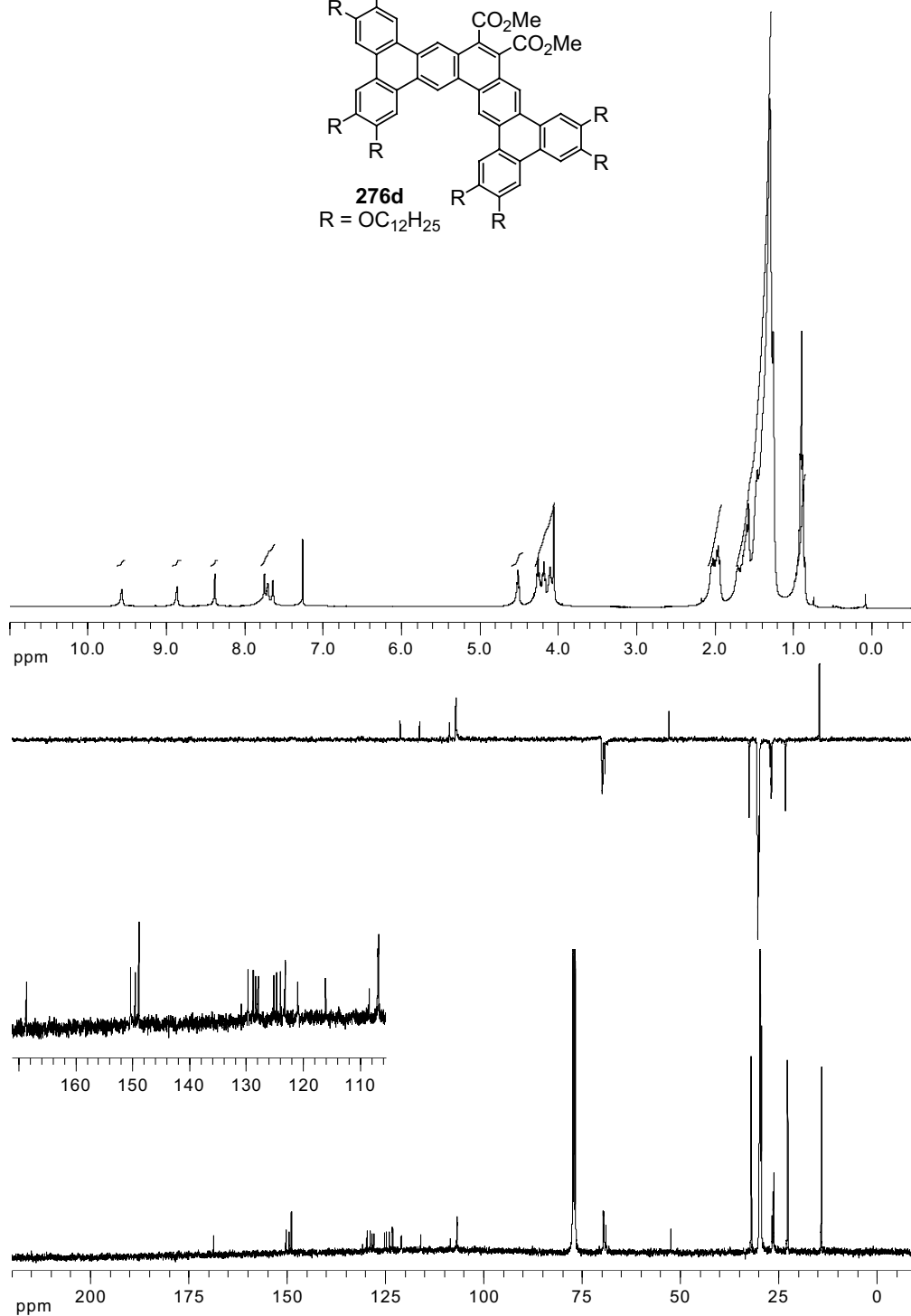
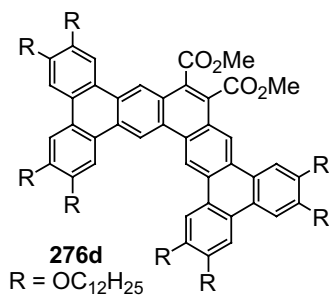
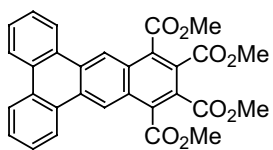
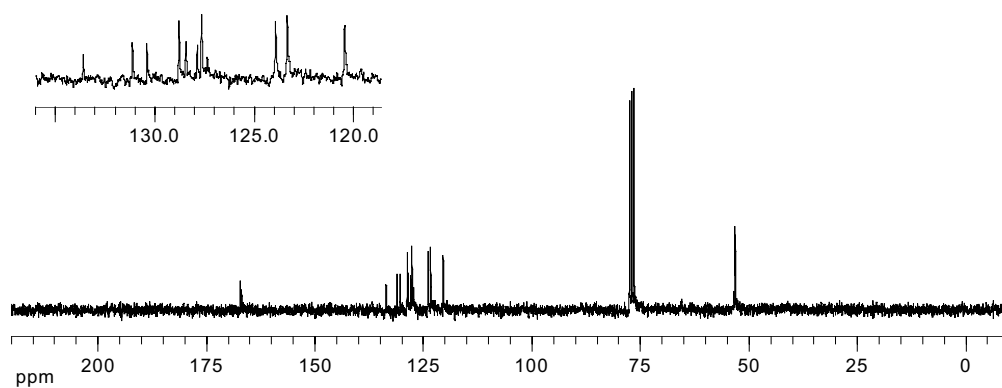
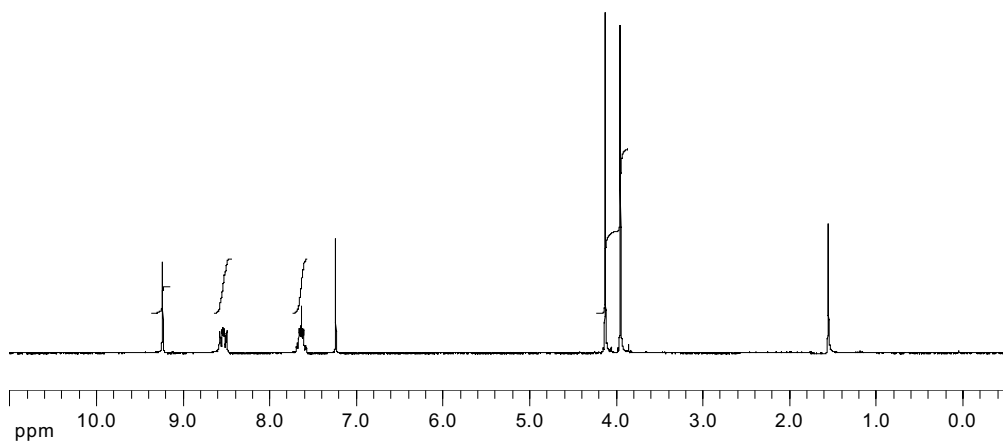
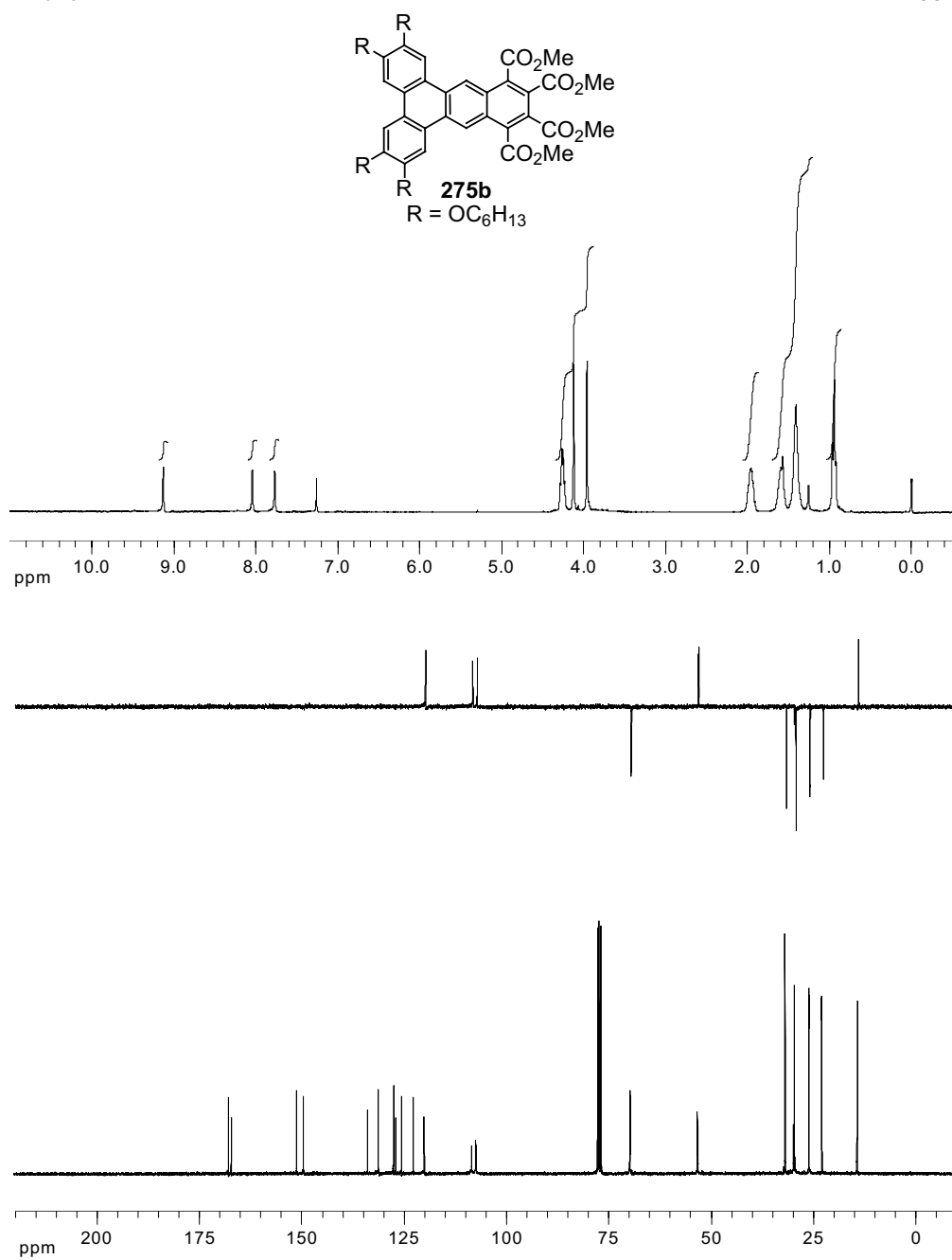


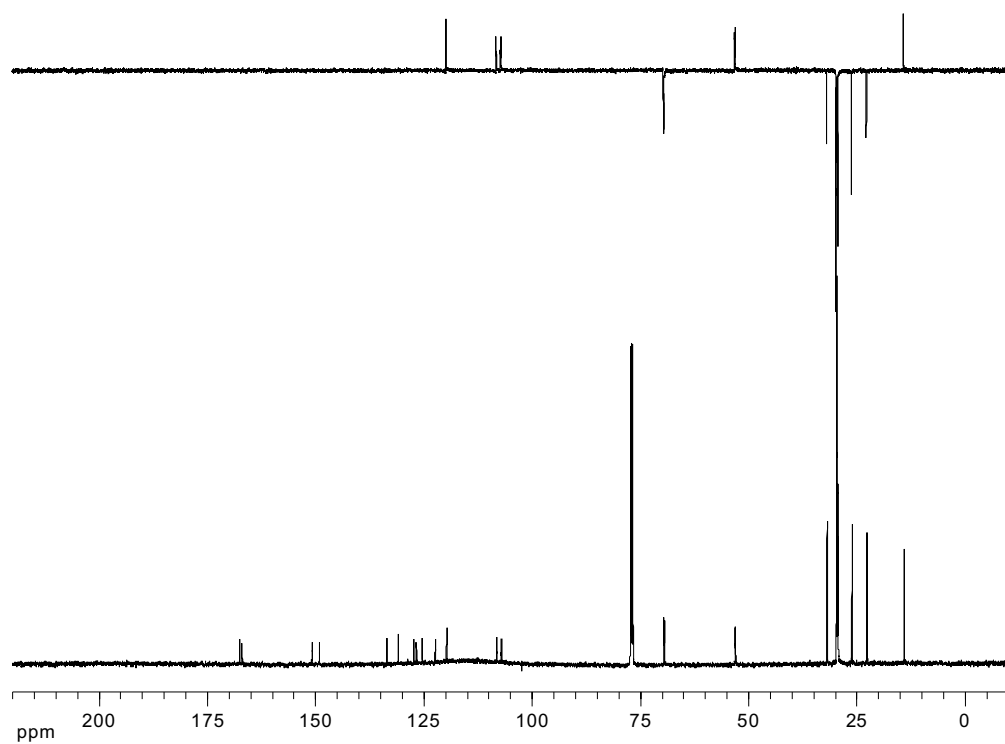
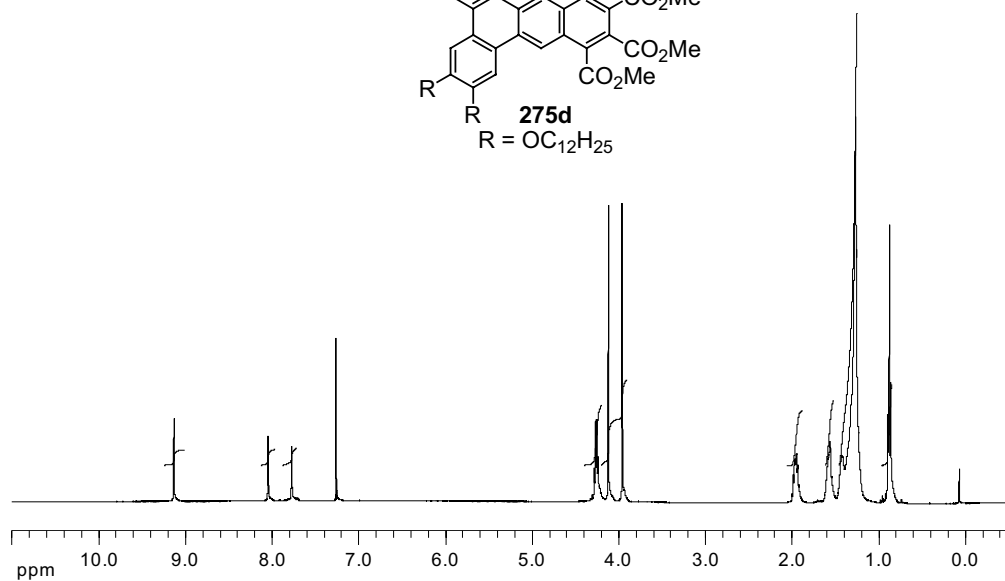
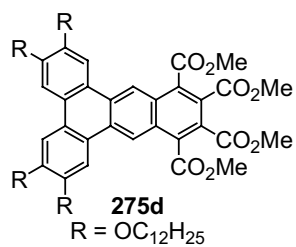
FIGURA 54: Espectro de masas del compuesto **276c** en el que se detecta la especie [M<sub>2</sub>+Na]<sup>+</sup>

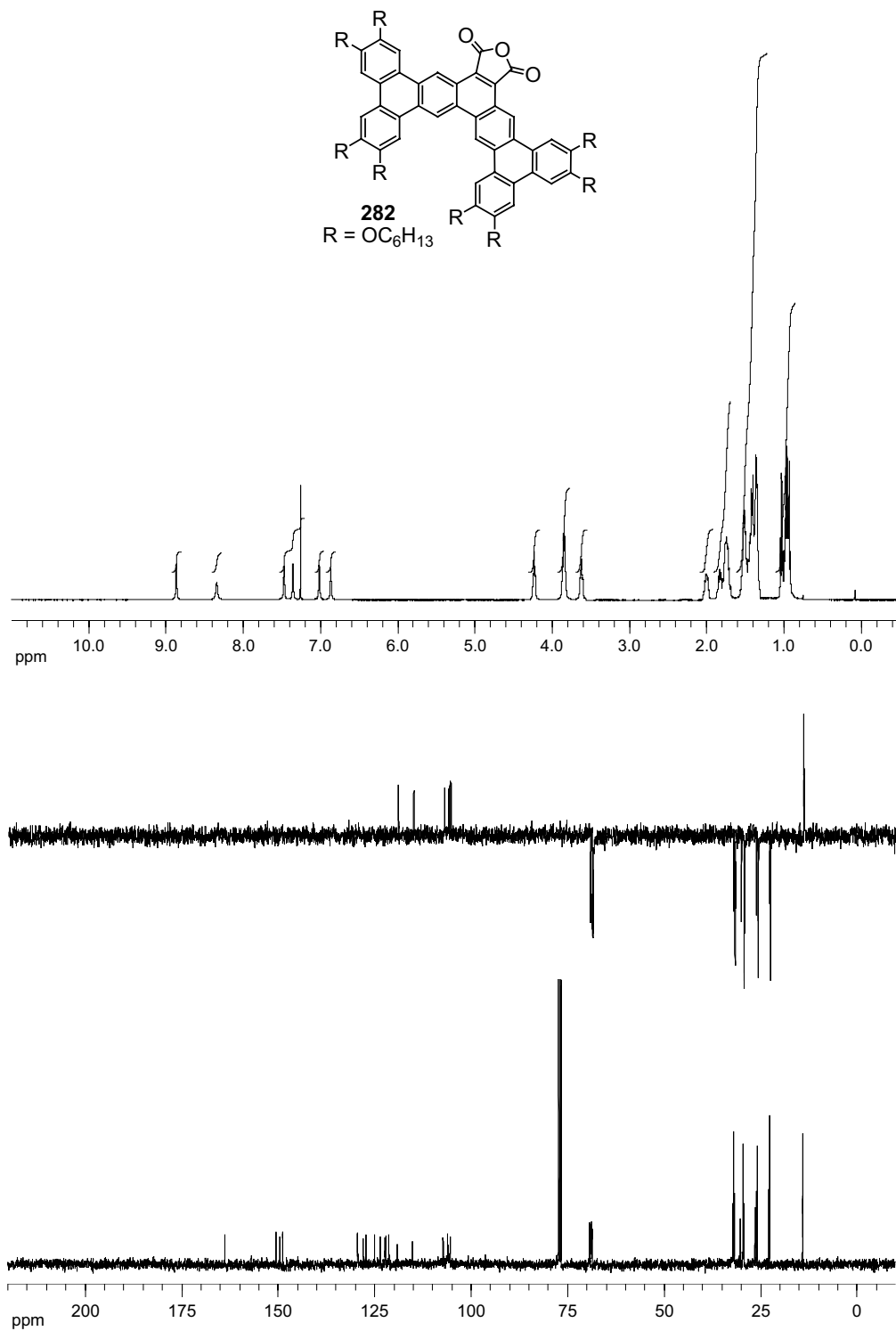


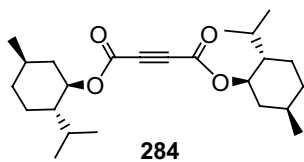
**275a**



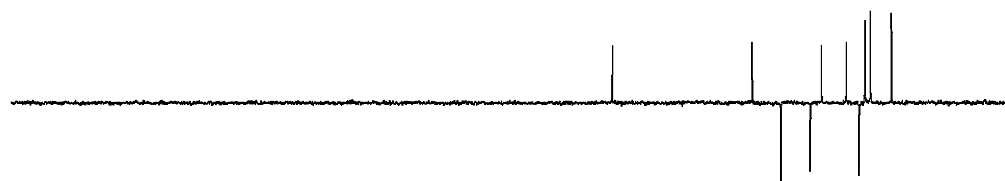
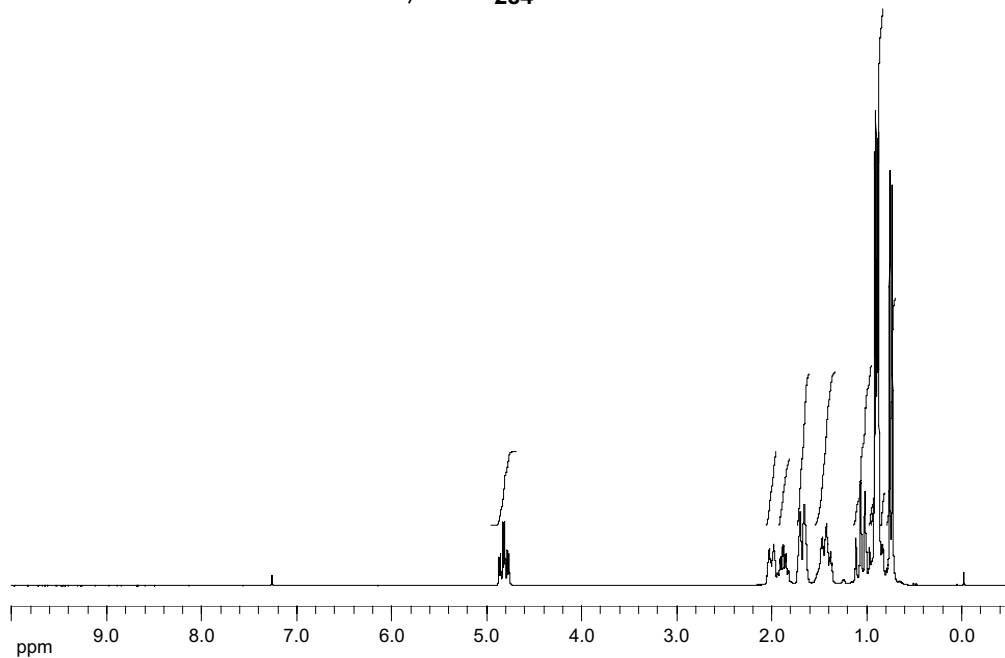


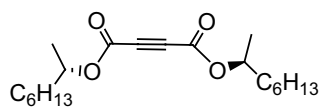
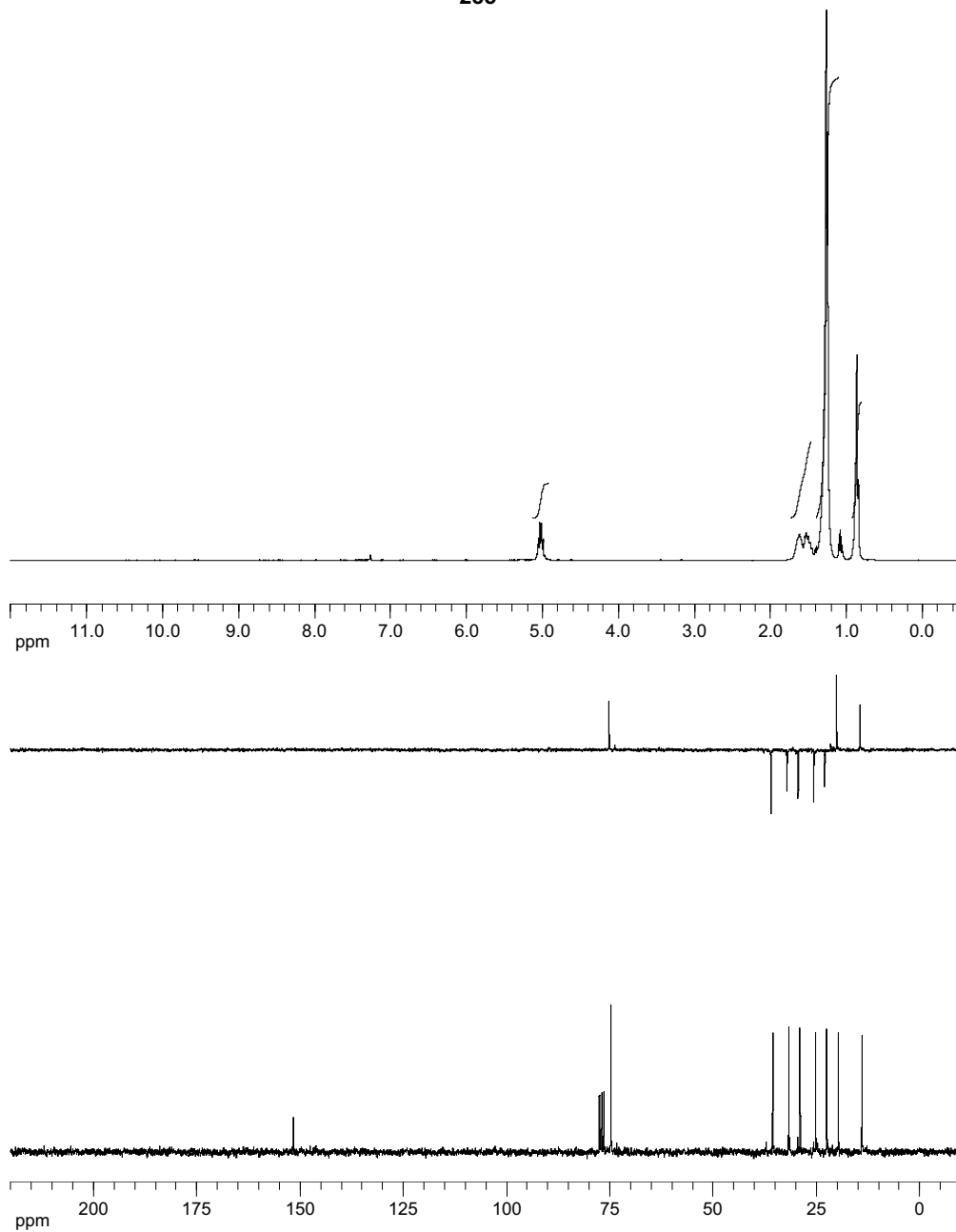


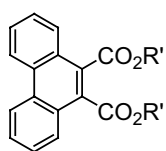
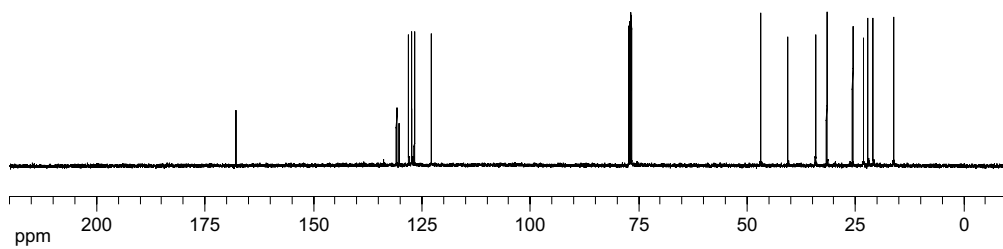
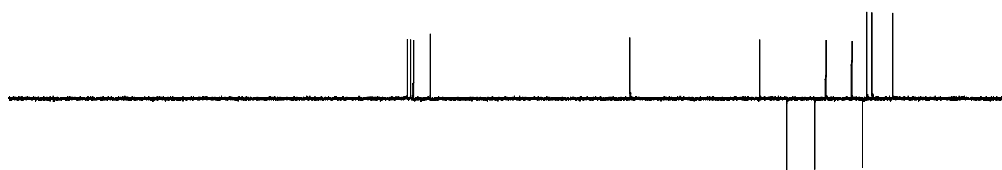
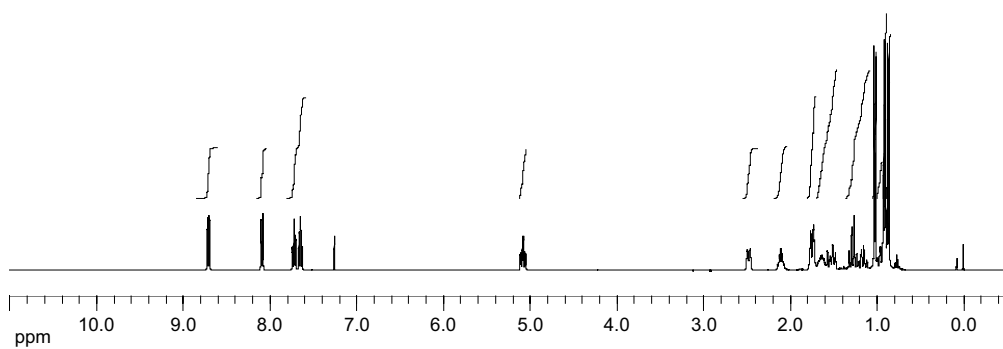
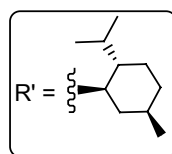


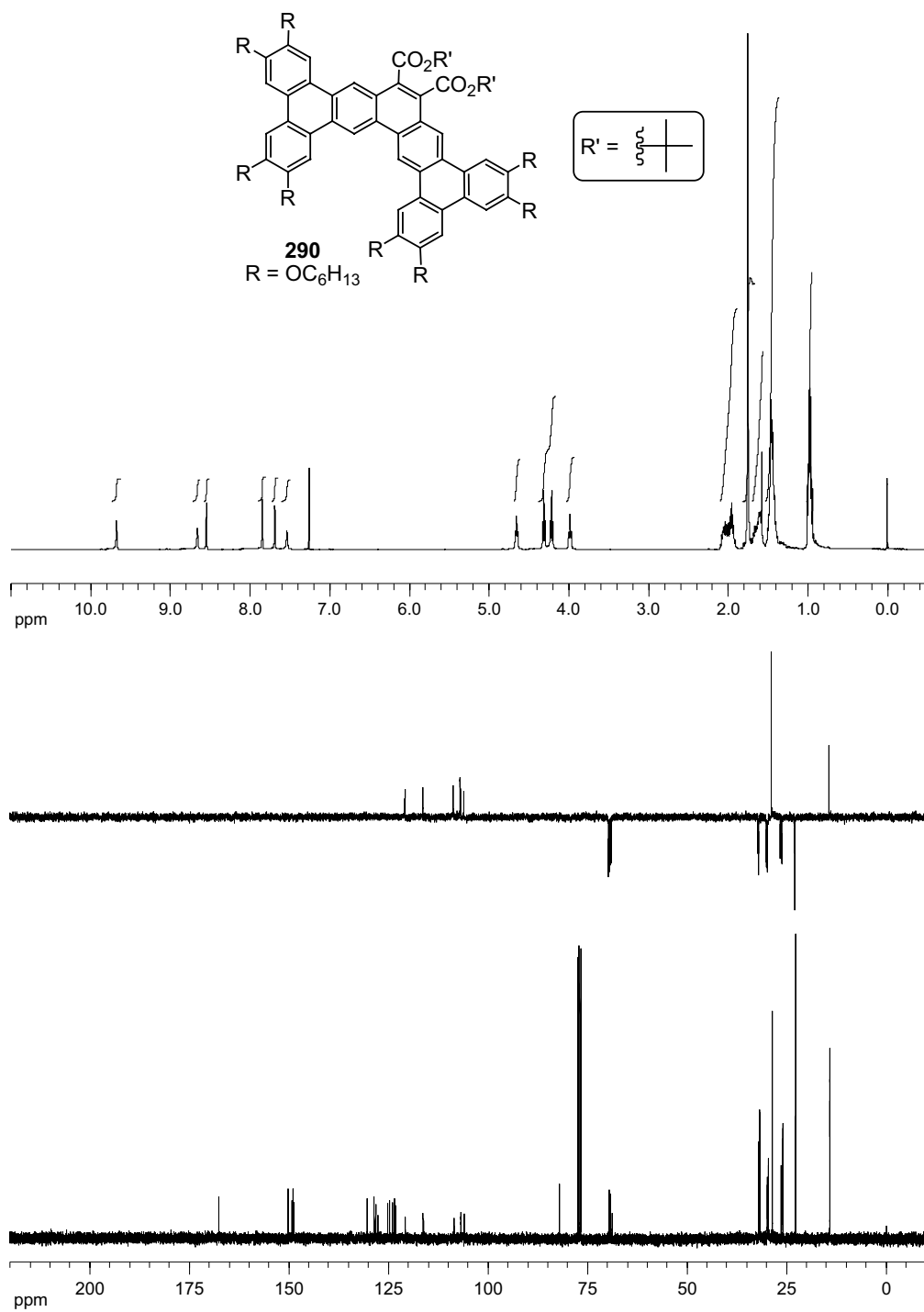


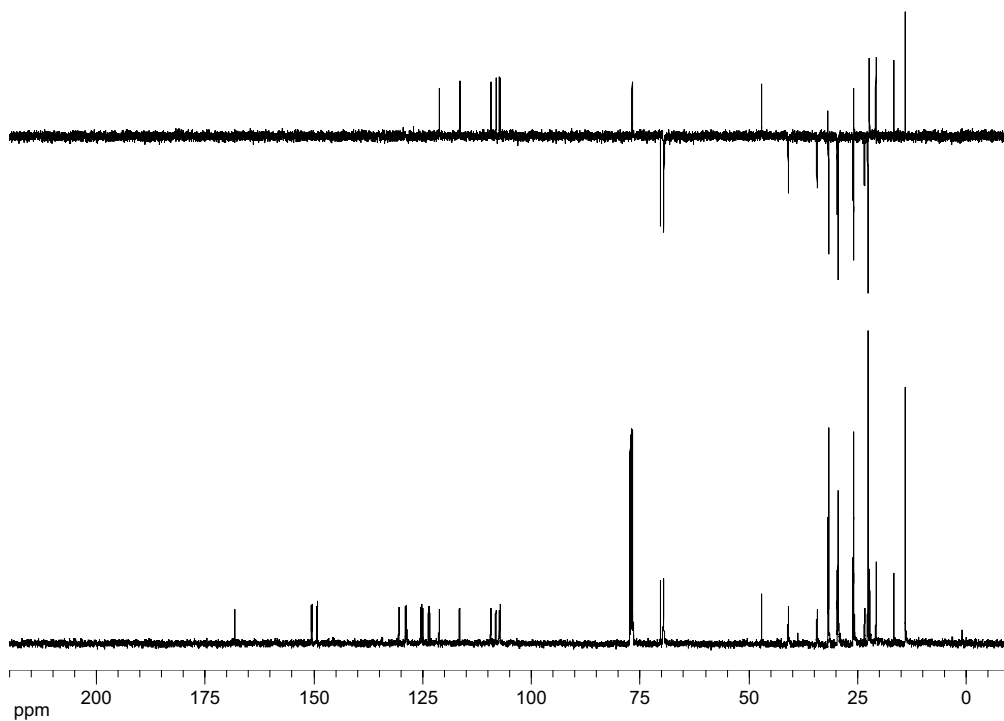
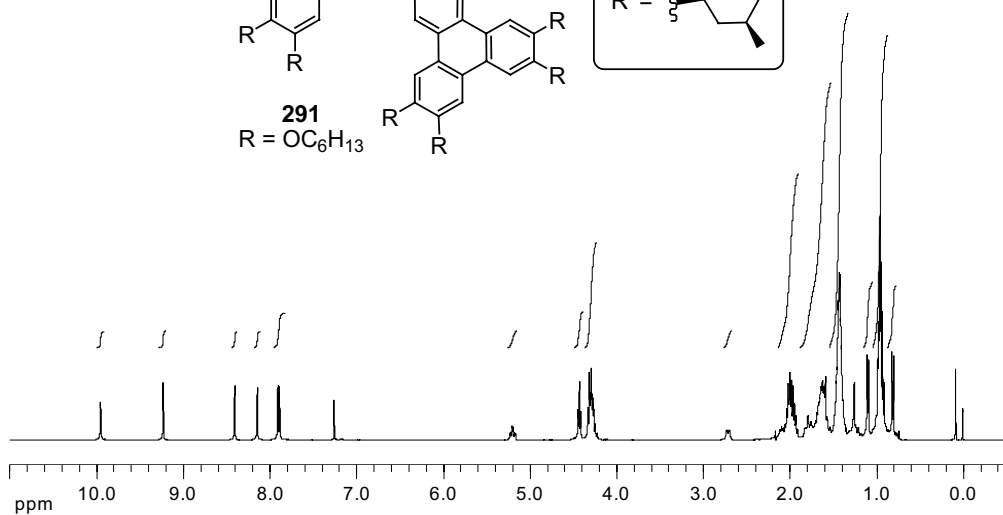
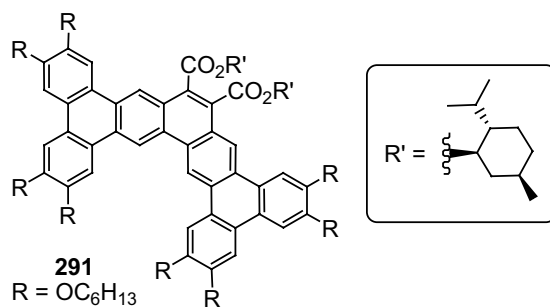
284



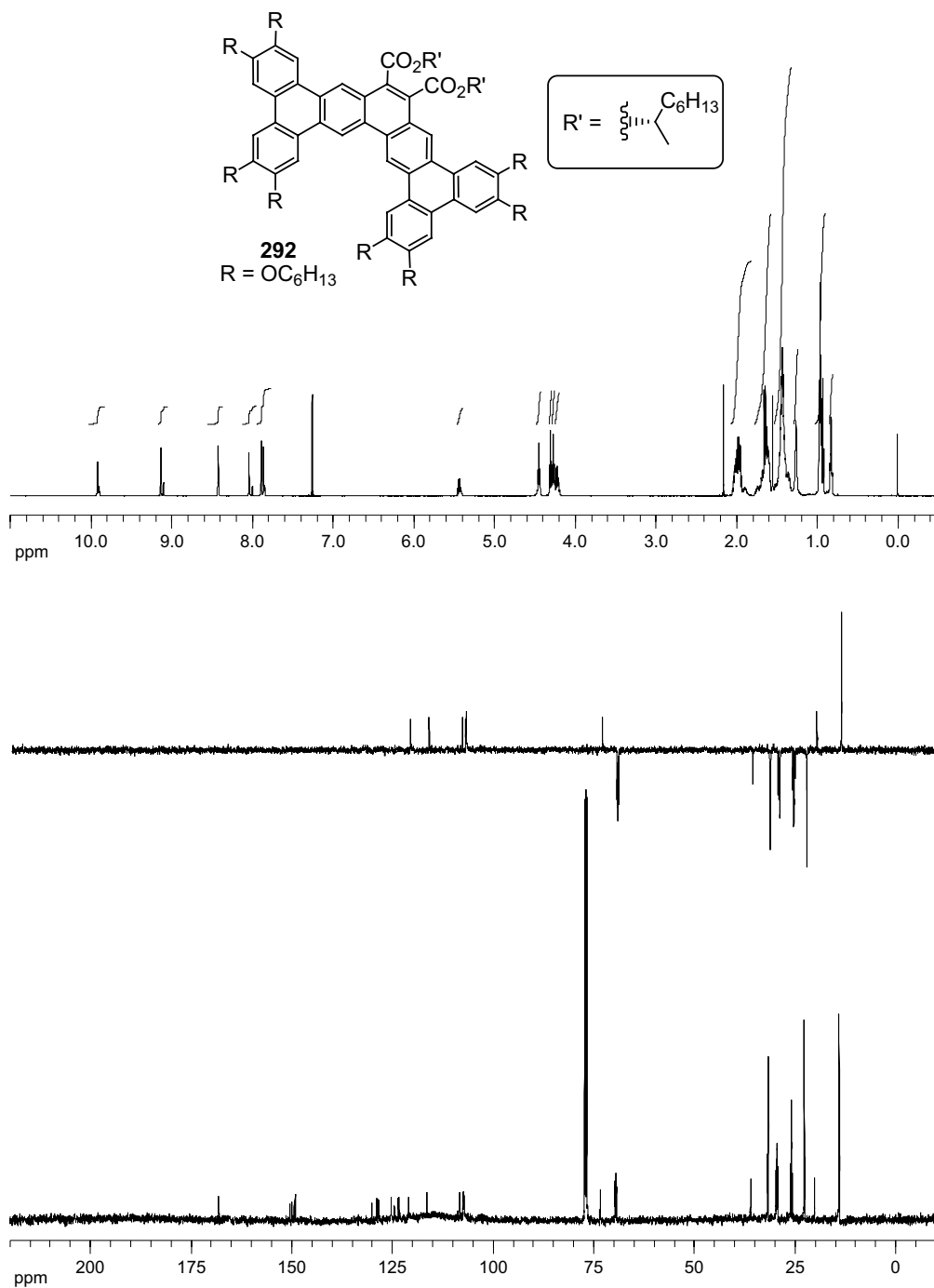
**285**

**289**







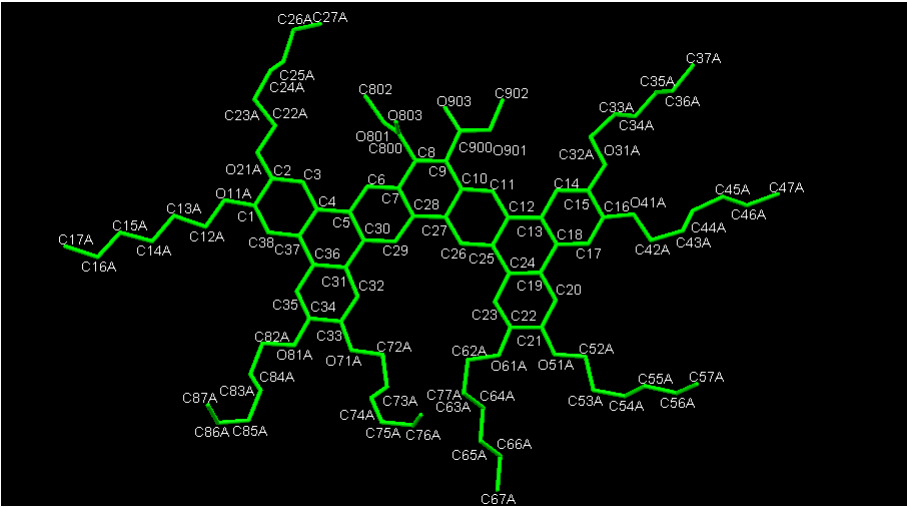


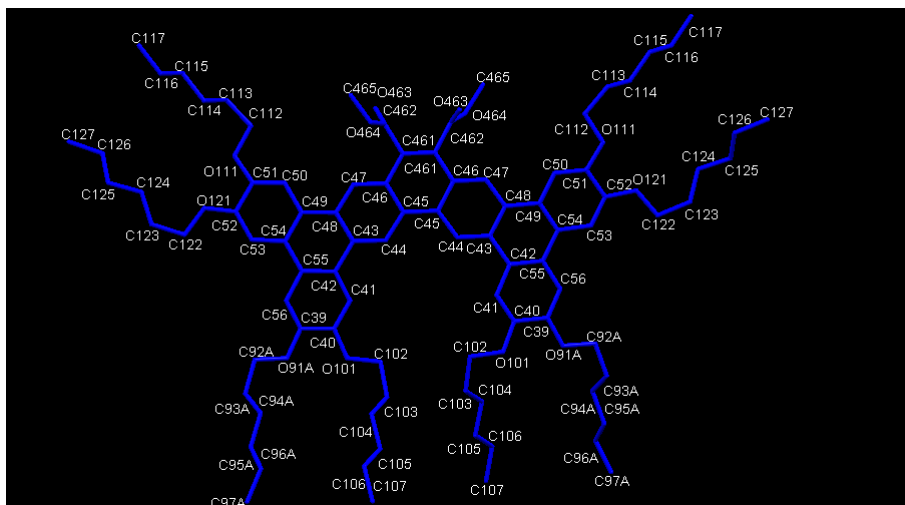


ANEXO II AL RAYOS X DE 276b

Datos cristalográficos de 276b:

<b>Fórmula molecular</b>	C <sub>135</sub> H <sub>183</sub> O <sub>18</sub>	<b>Grupo espacial</b>	C 2/c
<b>Peso molecular</b>	2093.81	<b>Z</b>	8
<b>Sistema cristalino</b>	Monoclínico	<b>μ/ mm<sup>-1</sup></b>	0.596
<b>a/ Å</b>	47.7094(10)	<b>Reflexiones medidas</b>	60171
<b>b/ Å</b>	21.5292(5)	<b>Reflexiones independientes [R<sub>int</sub>]</b>	8662 [0.0822]
<b>c/ Å</b>	27.3329(5)	<b>Datos/ Restricciones/ Parámetros</b>	8662/ 2408/ 1540
<b>α/ °</b>	90.00	<b>Índices R<sub>w</sub> finales [I&gt;2σ(I)]</b>	R <sub>1</sub> = 0.1350
<b>β/ °</b>	121.9720(10)°		wR <sub>2</sub> = 0.3815
<b>γ/ °</b>	90.00	<b>Índices R<sub>w</sub> (todos los datos)</b>	R <sub>1</sub> = 0.1454
<b>Volumen/ Å<sup>3</sup></b>	23816.1(9)		wR <sub>2</sub> = 0.3939
<b>Temperatura/ K</b>	100 (2)	<b>Residuos/ e.Å<sup>-3</sup></b>	0.772, -0.802
<b>Longitud de onda/ Å</b>	1.54178	<b>Tamaño del cristal/ mm<sup>3</sup></b>	1.00 x 0.03 x 0.03
<b>Densidad calculada/ mg/m<sup>3</sup></b>	1.168	<b>F(000)</b>	9096





Coordenadas atómicas ( $\times 10^4$ ) y parámetros de desplazamiento isotrópico equivalente ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ):

	x	y	z	U(eq)
C(1)	4029(2)	6181(4)	2059(3)	69(2)
C(2)	4207(2)	6608(4)	2534(3)	68(2)
C(3)	4450(2)	6353(3)	3054(3)	64(2)
C(4)	4514(2)	5723(3)	3142(3)	60(2)
C(5)	4768(2)	5472(3)	3706(3)	60(2)
C(6)	4947(2)	5868(3)	4171(3)	58(2)
C(7)	5201(2)	5648(3)	4714(3)	57(2)
C(8)	5379(2)	6086(3)	5179(3)	58(2)
C(9)	5642(2)	5901(3)	5703(3)	58(2)
C(10)	5722(2)	5249(3)	5813(3)	58(2)
C(11)	5971(2)	5019(3)	6344(3)	62(2)
C(12)	6049(2)	4402(3)	6465(3)	62(2)
C(13)	6318(2)	4197(4)	7043(3)	71(2)
C(14)	6477(2)	4644(4)	7487(3)	77(2)
C(15)	6736(2)	4451(4)	8040(3)	84(2)
C(16)	6822(2)	3833(4)	8141(3)	84(2)
C(17)	6666(2)	3404(4)	7712(3)	86(2)
C(18)	6411(2)	3582(4)	7154(3)	72(2)
C(19)	6229(2)	3118(4)	6695(3)	70(2)
C(20)	6318(2)	2486(4)	6800(3)	81(2)
C(21)	6140(2)	2032(4)	6398(3)	89(2)
C(22)	5863(2)	2214(4)	5867(3)	81(2)
C(23)	5772(2)	2816(4)	5746(3)	73(2)
C(24)	5960(2)	3291(3)	6152(3)	64(2)
C(25)	5869(2)	3946(3)	6026(3)	62(2)
C(26)	5619(2)	4172(3)	5487(3)	61(2)
C(27)	5540(2)	4792(3)	5364(3)	57(2)
C(28)	5280(2)	5009(3)	4802(3)	54(2)
C(29)	5087(2)	4615(3)	4334(3)	54(2)
C(30)	4836(2)	4827(3)	3791(3)	58(2)
C(31)	4638(2)	4399(3)	3311(3)	59(2)
C(32)	4672(2)	3750(3)	3358(3)	62(2)
C(33)	4483(2)	3353(4)	2921(3)	66(2)
C(34)	4234(2)	3604(4)	2384(3)	65(2)
C(35)	4193(2)	4224(3)	2313(3)	62(2)

C(36)	4386(2)	4648(3)	2758(3)	60(2)
C(37)	4331(2)	5306(3)	2671(3)	60(2)
C(38)	4093(2)	5565(3)	2145(3)	62(2)
C(39)	4012(2)	3199(3)	345(3)	63(2)
C(40)	4295(2)	3165(3)	920(3)	61(2)
C(41)	4440(2)	3697(3)	1209(3)	60(2)
C(42)	4321(2)	4286(3)	968(3)	57(2)
C(43)	4473(2)	4866(3)	1299(3)	56(2)
C(44)	4721(2)	4860(3)	1871(3)	60(2)
C(45)	4867(2)	5398(3)	2198(3)	55(2)
C(46)	4748(2)	5972(3)	1905(3)	61(2)
C(47)	4502(2)	5977(4)	1327(3)	67(2)
C(48)	4356(2)	5441(3)	1007(3)	57(2)
C(49)	4091(2)	5473(3)	406(3)	59(2)
C(50)	3986(2)	6056(4)	117(3)	67(2)
C(51)	3731(2)	6092(4)	-443(3)	70(2)
C(52)	3565(2)	5542(4)	-744(3)	73(2)
C(53)	3668(2)	4983(4)	-472(3)	72(2)
C(54)	3932(2)	4921(3)	109(3)	59(2)
C(55)	4048(2)	4326(3)	393(3)	58(2)
C(56)	3905(2)	3760(3)	107(3)	61(2)
C(461)	4879(2)	6549(3)	2218(3)	64(2)
C(462)	4759(3)	7145(4)	1909(4)	106(2)
C(465)	4277(3)	7794(5)	1428(4)	151(3)
C(800)	5255(2)	6735(3)	5064(3)	66(2)
C(802)	5211(2)	7686(3)	4608(3)	83(2)
C(900)	5828(2)	6418(4)	6117(3)	67(2)
C(902)	6238(2)	6764(4)	7034(3)	83(2)
O(463)	4858(2)	7417(3)	1685(4)	169(3)
O(464)	4446(2)	7241(3)	1755(3)	143(2)
O(801)	5347(1)	7068(2)	4757(2)	72(1)
O(803)	5061(1)	6925(2)	5194(2)	70(1)
O(901)	6054(1)	6249(2)	6657(2)	73(1)
O(903)	5775(1)	6969(2)	5975(2)	75(1)
O(11A)	3801(1)	6472(2)	1552(2)	80(2)
C(12A)	3601(2)	6060(3)	1066(3)	78(2)
C(13A)	3385(2)	6474(3)	560(3)	78(2)
C(14A)	3140(2)	6096(4)	42(3)	90(2)
C(15A)	2933(2)	6470(4)	-496(3)	93(2)
C(16A)	2669(2)	6114(4)	-1011(3)	111(3)
C(17A)	2456(3)	6523(5)	-1532(3)	139(3)
O(21A)	4122(1)	7211(2)	2432(2)	82(2)
C(22A)	4326(2)	7637(3)	2896(3)	83(2)
C(23A)	4185(2)	8282(3)	2697(3)	101(2)
C(24A)	4368(3)	8755(4)	3152(4)	125(3)
C(25A)	4705(3)	8900(5)	3305(5)	155(4)
C(26A)	4814(5)	9459(9)	3689(7)	173(5)
C(27A)	4865(5)	9378(9)	4291(7)	181(5)
O(31A)	6899(1)	4857(3)	8499(2)	101(2)
C(32A)	6818(2)	5490(4)	8412(3)	111(3)
C(33A)	7028(2)	5792(5)	8995(3)	112(3)
C(34A)	6977(2)	5583(4)	9465(3)	101(2)
C(35A)	7141(2)	5920(5)	10007(3)	116(3)
C(36A)	7041(2)	5799(5)	10428(3)	114(3)
C(37A)	7206(2)	6171(5)	10969(4)	124(3)
O(41A)	7066(1)	3705(3)	8697(2)	104(2)
C(42A)	7190(3)	3096(5)	8834(3)	131(3)
C(43A)	7448(3)	3088(6)	9459(3)	152(4)
C(44A)	7745(3)	3459(7)	9643(4)	193(5)
C(45A)	7963(4)	3544(9)	10289(5)	276(7)
C(46A)	8261(4)	3254(8)	10597(5)	245(6)
C(47A)	8440(4)	3272(7)	11263(4)	224(6)
O(51A)	6212(2)	1416(3)	6464(2)	111(2)
C(52A)	6497(3)	1197(4)	6970(3)	134(3)
C(53A)	6497(3)	483(4)	6915(4)	155(4)
C(54A)	6768(3)	177(5)	7425(5)	170(4)
C(55A)	6749(5)	217(9)	7944(7)	164(6)

C(56A)	7000(5)	-114(11)	8464(8)	186(7)
C(57A)	6974(6)	-103(10)	8982(8)	187(7)
O(61A)	5694(1)	1726(2)	5505(2)	94(2)
C(62A)	5500(2)	1835(3)	4897(3)	84(2)
C(63A)	5439(2)	1212(4)	4615(3)	94(2)
C(64A)	5742(2)	844(4)	4769(4)	110(3)
C(65A)	5680(3)	202(4)	4519(5)	140(3)
C(66A)	5980(3)	-176(5)	4684(6)	173(4)
C(67A)	5892(4)	-834(5)	4439(7)	198(5)
O(71A)	4502(1)	2716(2)	2948(2)	74(1)
C(72A)	4684(2)	2427(3)	3506(3)	75(2)
C(73A)	4609(2)	1754(3)	3422(3)	86(2)
C(74A)	4263(2)	1588(5)	3195(4)	131(3)
C(75A)	4175(4)	1016(7)	3314(7)	250(6)
C(76A)	4341(4)	744(8)	3906(7)	264(7)
C(77A)	4172(5)	849(9)	4236(8)	280(7)
O(81A)	4041(1)	3161(2)	1969(2)	73(1)
C(82A)	3767(2)	3389(3)	1434(3)	74(2)
C(83A)	3593(2)	2842(4)	1049(3)	90(2)
C(84A)	3429(3)	2419(5)	1265(5)	130(3)
C(85A)	3250(3)	1891(6)	888(6)	202(5)
C(86A)	2917(4)	2010(10)	383(8)	188(7)
C(87A)	2663	2378	425	192(7)
O(91A)	3877(1)	2632(1)	96(2)	70(1)
C(92A)	3578(1)	2640(1)	-448(1)	77(2)
C(93A)	3472(2)	1989(4)	-621(3)	88(2)
C(94A)	3372(5)	1648(7)	-267(6)	137(5)
C(95A)	3279(5)	992(8)	-457(8)	177(7)
C(96A)	3139(6)	614(10)	-195(9)	218(8)
C(97A)	3014(7)	-22(10)	-450(10)	232(9)
O(101)	4393(1)	2573(2)	1132(2)	72(1)
C(102)	4595(2)	2490(3)	1738(3)	73(2)
C(103)	4583(2)	1806(3)	1858(3)	87(2)
C(104)	4257(2)	1534(3)	1664(3)	95(2)
C(105)	4268(3)	860(4)	1821(4)	127(3)
C(106)	3942(3)	580(5)	1616(5)	186(5)
C(107)	3943(4)	-105(5)	1767(6)	223(6)
O(111)	3617(1)	6628(2)	-758(2)	83(2)
C(112)	3757(2)	7203(3)	-455(3)	90(2)
C(113)	3599(3)	7724(4)	-878(4)	123(3)
C(114)	3238(3)	7777(6)	-1193(5)	187(4)
C(115)	3100(4)	8331(9)	-1567(9)	192(6)
C(116)	2734(5)	8391(11)	-1864(10)	207(6)
C(117)	2573(6)	8957(11)	-2227(10)	213(7)
O(121)	3315(1)	5638(3)	-1293(2)	98(2)
C(122)	3146(2)	5131(4)	-1649(3)	92(2)
C(123)	2882(3)	5367(5)	-2217(3)	137(3)
C(124)	2822(7)	6006(8)	-2379(7)	216(9)
C(125)	2608(6)	6205(10)	-2977(7)	176(8)
C(126)	2734(5)	6745(11)	-3132(9)	173(7)
C(127)	2509(6)	6991(12)	-3730(9)	178(7)
C(24B)	2636(5)	4833(11)	-2614(7)	145(6)
C(25B)	2385(5)	5090(11)	-3176(8)	184(8)
C(26B)	2132(6)	4661(13)	-3585(9)	219(7)
C(27B)	1907(7)	4947(15)	-4175(9)	229
C(55B)	6749(9)	-525(8)	7423(13)	213(10)
C(56B)	6877(8)	-995(11)	7872(12)	192(8)
C(57B)	6727(9)	-1631(10)	7711(15)	192(9)
C(86B)	3092(9)	1286(12)	778(16)	207(9)
C(87B)	2988(9)	785(16)	290(15)	211(10)
C(94B)	3166(4)	1892(10)	-1204(8)	108(5)
C(95B)	2838(4)	2038(12)	-1300(8)	133(6)
C(96B)	2548(4)	2009(13)	-1899(9)	153(7)
C(97B)	2216(5)	2212(14)	-2021(11)	160(7)
C(15B)	2958(7)	7890(20)	-1822(11)	202(8)
C(16B)	2596(7)	7880(20)	-2128(13)	186(8)

C(17B)	2378(8)	8160(20)	-2712(13)	186(9)
C(26C)	4766	9188	2846	189(9)
C(27C)	5083	9557	3163	212(10)

**Distancias de enlace (Å) del compuesto 276b:**

C(1)-C(38)	1.352(9)	C(38)-H(38)	0.9300
C(1)-O(11A)	1.378(8)	C(39)-C(56)	1.339(9)
C(1)-C(2)	1.444(10)	C(39)-O(91A)	1.378(7)
C(2)-O(21A)	1.345(8)	C(39)-C(40)	1.433(9)
C(2)-C(3)	1.386(9)	C(40)-C(41)	1.354(8)
C(3)-C(4)	1.383(9)	C(40)-O(101)	1.375(7)
C(3)-H(3)	0.9300	C(41)-C(42)	1.405(8)
C(4)-C(37)	1.425(9)	C(41)-H(41)	0.9300
C(4)-C(5)	1.470(9)	C(42)-C(55)	1.416(9)
C(5)-C(6)	1.384(9)	C(42)-C(43)	1.485(9)
C(5)-C(30)	1.416(9)	C(43)-C(44)	1.374(9)
C(6)-C(7)	1.411(9)	C(43)-C(48)	1.418(8)
C(6)-H(6)	0.9300	C(44)-C(45)	1.401(9)
C(7)-C(28)	1.414(9)	C(44)-H(44)	0.9300
C(7)-C(8)	1.443(9)	C(45)-C(46)	1.418(9)
C(8)-C(9)	1.372(9)	C(45)-C(45)#1	1.456(13)
C(8)-C(800)	1.484(9)	C(46)-C(47)	1.381(10)
C(9)-C(10)	1.444(9)	C(46)-C(461)	1.448(9)
C(9)-C(900)	1.499(9)	C(47)-C(48)	1.391(9)
C(10)-C(11)	1.390(9)	C(47)-H(47)	0.9300
C(10)-C(27)	1.449(9)	C(48)-C(49)	1.451(9)
C(11)-C(12)	1.371(9)	C(49)-C(54)	1.412(9)
C(11)-H(11)	0.9300	C(49)-C(50)	1.426(9)
C(12)-C(25)	1.432(9)	C(50)-C(51)	1.362(9)
C(12)-C(13)	1.480(10)	C(50)-H(50)	0.9300
C(13)-C(18)	1.380(9)	C(51)-O(111)	1.370(8)
C(13)-C(14)	1.414(10)	C(51)-C(52)	1.420(10)
C(14)-C(15)	1.415(10)	C(52)-O(121)	1.348(8)
C(14)-H(14)	0.9300	C(52)-C(53)	1.363(10)
C(15)-C(16)	1.377(11)	C(53)-C(54)	1.418(9)
C(15)-O(31A)	1.382(9)	C(53)-H(53)	0.9300
C(16)-C(17)	1.364(11)	C(54)-C(55)	1.446(9)
C(16)-O(41A)	1.366(8)	C(55)-C(56)	1.414(9)
C(17)-C(18)	1.409(10)	C(56)-H(56)	0.9300
C(17)-H(17)	0.9300	C(461)-C(461)#1	1.352(13)
C(18)-C(19)	1.472(10)	C(461)-C(462)	1.475(10)
C(19)-C(24)	1.405(9)	C(462)-O(463)	1.118(9)
C(19)-C(20)	1.410(10)	C(462)-O(464)	1.335(10)
C(20)-C(21)	1.378(11)	C(465)-O(464)	1.449(10)
C(20)-H(20)	0.9300	C(465)-H(46A)	0.9600
C(21)-O(51A)	1.357(9)	C(465)-H(46B)	0.9600
C(21)-C(22)	1.406(11)	C(465)-H(46C)	0.9600
C(22)-C(23)	1.352(9)	C(800)-O(803)	1.222(7)
C(22)-O(61A)	1.373(9)	C(800)-O(801)	1.342(7)
C(23)-C(24)	1.424(10)	C(802)-O(801)	1.441(8)
C(23)-H(23)	0.9300	C(802)-H(80A)	0.9600
C(24)-C(25)	1.461(9)	C(802)-H(80B)	0.9600
C(25)-C(26)	1.402(9)	C(802)-H(80C)	0.9600
C(26)-C(27)	1.380(9)	C(900)-O(903)	1.231(8)
C(26)-H(26)	0.9300	C(900)-O(901)	1.337(8)
C(27)-C(28)	1.448(9)	C(902)-O(901)	1.450(8)
C(28)-C(29)	1.398(9)	C(902)-H(90A)	0.9600
C(29)-C(30)	1.401(9)	C(902)-H(90B)	0.9600
C(29)-H(29)	0.9300	C(902)-H(90C)	0.9600
C(30)-C(31)	1.467(9)	O(11A)-C(12A)	1.456(7)
C(31)-C(32)	1.407(9)	C(12A)-C(13A)	1.504(8)

C(31)-C(36)	1.446(9)	C(12A)-H(12A)	0.9700
C(32)-C(33)	1.351(9)	C(12A)-H(12B)	0.9700
C(32)-H(32)	0.9300	C(13A)-C(14A)	1.511(9)
C(33)-O(71A)	1.375(8)	C(13A)-H(13A)	0.9700
C(33)-C(34)	1.418(9)	C(13A)-H(13B)	0.9700
C(34)-C(35)	1.349(9)	C(14A)-C(15A)	1.498(9)
C(34)-O(81A)	1.391(8)	C(14A)-H(14A)	0.9700
C(35)-C(36)	1.406(9)	C(14A)-H(14B)	0.9700
C(35)-H(35)	0.9300	C(15A)-C(16A)	1.510(9)
C(36)-C(37)	1.438(9)	C(15A)-H(15A)	0.9700
C(37)-C(38)	1.392(9)	C(15A)-H(15B)	0.9700
C(16A)-C(17A)	1.518(10)	C(52A)-H(52B)	0.9700
C(16A)-H(16A)	0.9700	C(53A)-C(54A)	1.464(11)
C(16A)-H(16B)	0.9700	C(53A)-H(53A)	0.9700
C(17A)-H(17A)	0.9600	C(53A)-H(53B)	0.9700
C(17A)-H(17B)	0.9600	C(54A)-C(55A)	1.470(13)
C(17A)-H(17C)	0.9600	C(54A)-C(55B)	1.514(17)
O(21A)-C(22A)	1.446(8)	C(54A)-H(54A)	0.9700
C(22A)-C(23A)	1.513(8)	C(54A)-H(54B)	0.9700
C(22A)-H(22A)	0.9700	C(54A)-H(54W)	0.9700
C(22A)-H(22B)	0.9700	C(54A)-H(54Z)	0.9701
C(23A)-C(24A)	1.483(10)	C(55A)-C(56A)	1.469(15)
C(23A)-H(23A)	0.9700	C(55A)-H(54W)	0.6545
C(23A)-H(23B)	0.9700	C(55A)-H(55A)	0.9700
C(24A)-C(25A)	1.463(11)	C(55A)-H(55B)	0.9700
C(24A)-H(24A)	0.9700	C(56A)-C(57A)	1.485(15)
C(24A)-H(24B)	0.9700	C(56A)-H(56A)	0.9700
C(25A)-C(26A)	1.496(18)	C(56A)-H(56B)	0.9700
C(25A)-C(26C)	1.559(11)	C(57A)-H(57A)	0.9600
C(25A)-H(25A)	0.9700	C(57A)-H(57B)	0.9600
C(25A)-H(25B)	0.9700	C(57A)-H(57C)	0.9600
C(26A)-C(27A)	1.54(2)	O(61A)-C(62A)	1.430(7)
C(26A)-H(26A)	0.9700	C(62A)-C(63A)	1.498(9)
C(26A)-H(26B)	0.9700	C(62A)-H(62A)	0.9700
C(27A)-H(27A)	0.9600	C(62A)-H(62B)	0.9700
C(27A)-H(27B)	0.9600	C(63A)-C(64A)	1.498(9)
C(27A)-H(27C)	0.9600	C(63A)-H(63A)	0.9700
O(31A)-C(32A)	1.402(9)	C(63A)-H(63B)	0.9700
C(32A)-C(33A)	1.509(9)	C(64A)-C(65A)	1.500(9)
C(32A)-H(32A)	0.9700	C(64A)-H(64A)	0.9700
C(32A)-H(32B)	0.9700	C(64A)-H(64B)	0.9700
C(33A)-C(34A)	1.498(9)	C(65A)-C(66A)	1.496(11)
C(33A)-H(33A)	0.9700	C(65A)-H(65A)	0.9700
C(33A)-H(33B)	0.9700	C(65A)-H(65B)	0.9700
C(34A)-C(35A)	1.451(9)	C(66A)-C(67A)	1.528(11)
C(34A)-H(34A)	0.9700	C(66A)-H(66A)	0.9700
C(34A)-H(34B)	0.9700	C(66A)-H(66B)	0.9700
C(35A)-C(36A)	1.481(9)	C(67A)-H(67A)	0.9600
C(35A)-H(35A)	0.9700	C(67A)-H(67B)	0.9600
C(35A)-H(35B)	0.9700	C(67A)-H(67C)	0.9600
C(36A)-C(37A)	1.489(10)	O(71A)-C(72A)	1.437(7)
C(36A)-H(36A)	0.9700	C(72A)-C(73A)	1.482(8)
C(36A)-H(36B)	0.9700	C(72A)-H(72A)	0.9700
C(37A)-H(37A)	0.9600	C(72A)-H(72B)	0.9700
C(37A)-H(37B)	0.9600	C(73A)-C(74A)	1.471(9)
C(37A)-H(37C)	0.9600	C(73A)-H(73A)	0.9700
O(41A)-C(42A)	1.404(9)	C(73A)-H(73B)	0.9700
C(42A)-C(43A)	1.487(10)	C(74A)-C(75A)	1.393(11)
C(42A)-H(42A)	0.9700	C(74A)-H(74A)	0.9700
C(42A)-H(42B)	0.9700	C(74A)-H(74B)	0.9700
C(43A)-C(44A)	1.464(12)	C(75A)-C(76A)	1.493(13)
C(43A)-H(43A)	0.9700	C(75A)-H(75A)	0.9700
C(43A)-H(43B)	0.9700	C(75A)-H(75B)	0.9700
C(44A)-C(45A)	1.513(12)	C(76A)-C(77A)	1.516(14)
C(44A)-H(44A)	0.9700	C(76A)-H(76A)	0.9700
C(44A)-H(44B)	0.9700	C(76A)-H(76B)	0.9700
C(45A)-C(46A)	1.361(14)	C(77A)-H(77A)	0.9600



C(45A)-H(45A)	0.9700	C(77A)-H(77B)	0.9600
C(45A)-H(45B)	0.9700	C(77A)-H(77C)	0.9600
C(46A)-C(47A)	1.548(12)	O(81A)-C(82A)	1.435(7)
C(46A)-H(46D)	0.9700	C(82A)-C(83A)	1.503(8)
C(46A)-H(46E)	0.9700	C(82A)-H(82A)	0.9700
C(47A)-H(47A)	0.9600	C(82A)-H(82B)	0.9700
C(47A)-H(47B)	0.9600	C(83A)-C(84A)	1.510(9)
C(47A)-H(47C)	0.9600	C(83A)-H(83A)	0.9700
O(51A)-C(52A)	1.411(9)	C(83A)-H(83B)	0.9700
C(52A)-C(53A)	1.545(10)	C(84A)-C(85A)	1.468(11)
C(52A)-H(52A)	0.9700	C(84A)-H(84A)	0.9700
C(84A)-H(84B)	0.9700	C(114)-H(11Y)	0.9700
C(85A)-C(86B)	1.453(18)	C(114)-H(11Z)	0.9700
C(85A)-C(86A)	1.472(14)	C(115)-C(116)	1.492(15)
C(85A)-H(85A)	0.9700	C(115)-H(11Y)	1.4922
C(85A)-H(85B)	0.9700	C(115)-H(11G)	0.9700
C(85A)-H(85Y)	0.9700	C(115)-H(11H)	0.9700
C(85A)-H(85Z)	0.9700	C(116)-C(117)	1.502(14)
C(86A)-C(87A)	1.501(14)	C(116)-H(11I)	0.9700
C(86A)-H(85Y)	0.6683	C(116)-H(11J)	0.9700
C(86A)-H(86A)	0.9700	C(117)-H(11K)	0.9600
C(86A)-H(86B)	0.9700	C(117)-H(11L)	0.9600
C(87A)-H(87A)	0.9600	C(117)-H(11M)	0.9600
C(87A)-H(87B)	0.9600	O(121)-C(122)	1.399(8)
C(87A)-H(87C)	0.9600	C(122)-C(123)	1.478(9)
O(91A)-C(92A)	1.4146	C(122)-H(12C)	0.9700
C(92A)-C(93A)	1.482(7)	C(122)-H(12D)	0.9700
C(92A)-H(92A)	0.9700	C(123)-C(124)	1.428(13)
C(92A)-H(92B)	0.9700	C(123)-C(24B)	1.59(2)
C(93A)-C(94A)	1.479(12)	C(123)-H(12E)	0.9700
C(93A)-C(94B)	1.500(19)	C(123)-H(12F)	0.9700
C(93A)-H(93A)	0.9700	C(123)-H(12Y)	0.9700
C(93A)-H(93B)	0.9700	C(123)-H(12Z)	0.9700
C(93A)-H(93Y)	0.9700	C(124)-C(125)	1.459(15)
C(93A)-H(93Z)	0.9700	C(124)-H(12Y)	1.2815
C(94A)-C(95A)	1.489(14)	C(124)-H(12Z)	1.0397
C(94A)-H(93Y)	0.5440	C(124)-H(12G)	0.9700
C(94A)-H(94A)	0.9700	C(124)-H(12H)	0.9700
C(94A)-H(94B)	0.9700	C(125)-C(126)	1.469(16)
C(95A)-C(96A)	1.456(15)	C(125)-H(12I)	0.9700
C(95A)-H(95A)	0.9700	C(125)-H(12J)	0.9700
C(95A)-H(95B)	0.9700	C(126)-C(127)	1.499(15)
C(96A)-C(97A)	1.509(16)	C(126)-H(12K)	0.9700
C(96A)-H(96A)	0.9700	C(126)-H(12L)	0.9700
C(96A)-H(96B)	0.9700	C(127)-H(12M)	0.9600
C(97A)-H(97A)	0.9971	C(127)-H(12N)	0.9600
C(97A)-H(97B)	0.9966	C(127)-H(12O)	0.9600
C(97A)-H(97C)	0.9967	C(24B)-C(25B)	1.467(15)
O(101)-C(102)	1.421(7)	C(24B)-H(24C)	0.9700
C(102)-C(103)	1.517(8)	C(24B)-H(24D)	0.9700
C(102)-H(10A)	0.9700	C(25B)-C(26B)	1.458(15)
C(102)-H(10B)	0.9700	C(25B)-H(25Z)	0.9700
C(103)-C(104)	1.474(9)	C(25B)-H(25X)	0.9700
C(103)-H(10C)	0.9700	C(26B)-C(27B)	1.516(16)
C(103)-H(10D)	0.9700	C(26B)-H(26C)	0.9700
C(104)-C(105)	1.504(9)	C(26B)-H(26D)	0.9700
C(104)-H(10E)	0.9700	C(27B)-H(27D)	0.9600
C(104)-H(10F)	0.9700	C(27B)-H(27E)	0.9600
C(105)-C(106)	1.479(11)	C(27B)-H(27F)	0.9600
C(105)-H(10G)	0.9700	C(55B)-C(56B)	1.451(16)
C(105)-H(10H)	0.9700	C(55B)-H(55C)	0.9700
C(106)-C(107)	1.530(11)	C(55B)-H(55D)	0.9700
C(106)-H(10I)	0.9700	C(56B)-C(57B)	1.500(16)
C(106)-H(10J)	0.9700	C(56B)-H(56C)	0.9700
C(107)-H(10K)	0.9600	C(56B)-H(56D)	0.9700
C(107)-H(10L)	0.9600	C(57B)-H(57D)	0.9600
C(107)-H(10M)	0.9600	C(57B)-H(57E)	0.9600

O(111)-C(112)	1.442(8)	C(57B)-H(57F)	0.9600
C(112)-C(113)	1.497(9)	C(86B)-C(87B)	1.58(4)
C(112)-H(11A)	0.9700	C(86B)-H(86C)	0.9700
C(112)-H(11B)	0.9700	C(86B)-H(86D)	0.9700
C(113)-C(114)	1.468(11)	C(87B)-H(87D)	0.9600
C(113)-H(11C)	0.9700	C(87B)-H(87E)	0.9600
C(113)-H(11D)	0.9700	C(87B)-H(87F)	0.9600
C(114)-C(115)	1.478(13)	C(94B)-C(95B)	1.473(15)
C(114)-C(15B)	1.538(19)	C(94B)-H(94C)	0.9700
C(114)-H(11E)	0.9700	C(94B)-H(94D)	0.9700
C(114)-H(11F)	0.9700	C(95B)-C(96B)	1.483(15)
C(95B)-H(95C)	0.9700	C(16B)-H(16C)	0.9700
C(95B)-H(95D)	0.9700	C(16B)-H(16D)	0.9700
C(96B)-C(97B)	1.501(16)	C(17B)-H(17D)	0.9604
C(96B)-H(96C)	0.9700	C(17B)-H(17E)	0.9604
C(96B)-H(96D)	0.9700	C(17B)-H(17F)	0.9604
C(97B)-H(97D)	0.9600	C(26C)-C(27C)	1.5099
C(97B)-H(97E)	0.9600	C(26C)-H(26E)	0.9700
C(97B)-H(97F)	0.9600	C(26C)-H(26F)	0.9700
C(15B)-C(16B)	1.467(17)	C(27C)-H(27G)	0.9761
C(15B)-H(15C)	0.9700	C(27C)-H(27H)	0.9761
C(15B)-H(15D)	0.9700	C(27C)-H(27I)	0.9761
C(16B)-C(17B)	1.499(16)		

### Ángulos de enlace (°) del compuesto 276b:

C(38)-C(1)-O(11A)	127.2(7)	C(13)-C(18)-C(17)	119.5(7)
C(38)-C(1)-C(2)	119.8(6)	C(13)-C(18)-C(19)	119.1(6)
O(11A)-C(1)-C(2)	113.0(6)	C(17)-C(18)-C(19)	121.3(7)
O(21A)-C(2)-C(3)	126.3(7)	C(24)-C(19)-C(20)	118.6(7)
O(21A)-C(2)-C(1)	117.3(6)	C(24)-C(19)-C(18)	121.2(7)
C(3)-C(2)-C(1)	116.4(7)	C(20)-C(19)-C(18)	120.1(6)
C(4)-C(3)-C(2)	123.7(7)	C(21)-C(20)-C(19)	122.1(7)
C(4)-C(3)-H(3)	118.2	C(21)-C(20)-H(20)	119.0
C(2)-C(3)-H(3)	118.2	C(19)-C(20)-H(20)	119.0
C(3)-C(4)-C(37)	119.1(6)	O(51A)-C(21)-C(20)	125.5(7)
C(3)-C(4)-C(5)	121.7(6)	O(51A)-C(21)-C(22)	116.3(8)
C(37)-C(4)-C(5)	119.2(6)	C(20)-C(21)-C(22)	118.1(7)
C(6)-C(5)-C(30)	118.5(6)	C(23)-C(22)-O(61A)	124.6(7)
C(6)-C(5)-C(4)	120.1(6)	C(23)-C(22)-C(21)	121.6(8)
C(30)-C(5)-C(4)	121.4(6)	O(61A)-C(22)-C(21)	113.7(7)
C(5)-C(6)-C(7)	121.9(6)	C(22)-C(23)-C(24)	120.7(7)
C(5)-C(6)-H(6)	119.1	C(22)-C(23)-H(23)	119.7
C(7)-C(6)-H(6)	119.1	C(24)-C(23)-H(23)	119.7
C(6)-C(7)-C(28)	120.5(6)	C(19)-C(24)-C(23)	118.7(7)
C(6)-C(7)-C(8)	119.0(6)	C(19)-C(24)-C(25)	119.7(7)
C(28)-C(7)-C(8)	120.5(6)	C(23)-C(24)-C(25)	121.5(6)
C(9)-C(8)-C(7)	121.0(6)	C(26)-C(25)-C(12)	116.1(7)
C(9)-C(8)-C(800)	122.5(6)	C(26)-C(25)-C(24)	124.3(7)
C(7)-C(8)-C(800)	116.5(6)	C(12)-C(25)-C(24)	119.6(6)
C(8)-C(9)-C(10)	119.7(6)	C(27)-C(26)-C(25)	124.3(7)
C(8)-C(9)-C(900)	114.9(6)	C(27)-C(26)-H(26)	117.8
C(10)-C(9)-C(900)	125.4(6)	C(25)-C(26)-H(26)	117.8
C(11)-C(10)-C(9)	123.3(6)	C(26)-C(27)-C(28)	122.8(6)
C(11)-C(10)-C(27)	116.1(6)	C(26)-C(27)-C(10)	119.0(6)
C(9)-C(10)-C(27)	120.6(6)	C(28)-C(27)-C(10)	118.2(6)
C(12)-C(11)-C(10)	124.7(7)	C(29)-C(28)-C(7)	116.6(6)
C(12)-C(11)-H(11)	117.7	C(29)-C(28)-C(27)	123.6(6)
C(10)-C(11)-H(11)	117.6	C(7)-C(28)-C(27)	119.7(6)
C(11)-C(12)-C(25)	119.8(6)	C(28)-C(29)-C(30)	123.4(6)
C(11)-C(12)-C(13)	121.2(7)	C(28)-C(29)-H(29)	118.3
C(25)-C(12)-C(13)	119.0(6)	C(30)-C(29)-H(29)	118.3
C(18)-C(13)-C(14)	120.0(7)	C(29)-C(30)-C(5)	119.1(6)
C(18)-C(13)-C(12)	121.2(7)	C(29)-C(30)-C(31)	121.8(6)

C(14)-C(13)-C(12)	118.7(7)	C(5)-C(30)-C(31)	119.1(6)
C(13)-C(14)-C(15)	119.0(8)	C(32)-C(31)-C(36)	117.1(6)
C(13)-C(14)-H(14)	120.5	C(32)-C(31)-C(30)	123.7(6)
C(15)-C(14)-H(14)	120.5	C(36)-C(31)-C(30)	119.2(6)
C(16)-C(15)-O(31A)	117.6(7)	C(33)-C(32)-C(31)	123.9(7)
C(16)-C(15)-C(14)	119.9(8)	C(33)-C(32)-H(32)	118.1
O(31A)-C(15)-C(14)	122.5(8)	C(31)-C(32)-H(32)	118.1
C(17)-C(16)-O(41A)	125.1(8)	C(32)-C(33)-O(71A)	126.1(6)
C(17)-C(16)-C(15)	120.8(7)	C(32)-C(33)-C(34)	118.4(7)
O(41A)-C(16)-C(15)	114.1(7)	O(71A)-C(33)-C(34)	115.5(6)
C(16)-C(17)-C(18)	120.8(8)	C(35)-C(34)-O(81A)	125.3(6)
C(16)-C(17)-H(17)	119.6	C(35)-C(34)-C(33)	120.3(7)
C(18)-C(17)-H(17)	119.6	O(81A)-C(34)-C(33)	114.4(6)
C(34)-C(35)-C(36)	122.7(7)	C(461)#1-C(461)-C(462)	119.4(5)
C(34)-C(35)-H(35)	118.7	C(46)-C(461)-C(462)	119.5(7)
C(36)-C(35)-H(35)	118.6	O(463)-C(462)-O(464)	118.2(8)
C(35)-C(36)-C(37)	121.2(6)	O(463)-C(462)-C(461)	128.2(9)
C(35)-C(36)-C(31)	117.7(7)	O(464)-C(462)-C(461)	110.4(8)
C(37)-C(36)-C(31)	121.1(6)	O(464)-C(465)-H(46A)	109.5
C(38)-C(37)-C(4)	117.1(7)	O(464)-C(465)-H(46B)	109.5
C(38)-C(37)-C(36)	122.9(7)	H(46A)-C(465)-H(46B)	109.5
C(4)-C(37)-C(36)	120.0(6)	O(464)-C(465)-H(46C)	109.5
C(1)-C(38)-C(37)	123.8(7)	H(46A)-C(465)-H(46C)	109.5
C(1)-C(38)-H(38)	118.1	H(46B)-C(465)-H(46C)	109.5
C(37)-C(38)-H(38)	118.1	O(803)-C(800)-O(801)	123.4(7)
C(56)-C(39)-O(91A)	127.0(6)	O(803)-C(800)-C(8)	122.2(6)
C(56)-C(39)-C(40)	118.3(6)	O(801)-C(800)-C(8)	114.1(6)
O(91A)-C(39)-C(40)	114.7(6)	O(801)-C(802)-H(80A)	109.5
C(41)-C(40)-O(101)	125.7(6)	O(801)-C(802)-H(80B)	109.5
C(41)-C(40)-C(39)	119.4(7)	H(80A)-C(802)-H(80B)	109.5
O(101)-C(40)-C(39)	114.9(6)	O(801)-C(802)-H(80C)	109.5
C(40)-C(41)-C(42)	122.3(7)	H(80A)-C(802)-H(80C)	109.5
C(40)-C(41)-H(41)	118.9	H(80B)-C(802)-H(80C)	109.5
C(42)-C(41)-H(41)	118.8	O(903)-C(900)-O(901)	121.4(7)
C(41)-C(42)-C(55)	118.9(6)	O(903)-C(900)-C(9)	122.5(6)
C(41)-C(42)-C(43)	121.8(6)	O(901)-C(900)-C(9)	116.1(6)
C(55)-C(42)-C(43)	119.3(6)	O(901)-C(902)-H(90A)	109.5
C(44)-C(43)-C(48)	119.5(6)	O(901)-C(902)-H(90B)	109.5
C(44)-C(43)-C(42)	122.3(6)	H(90A)-C(902)-H(90B)	109.5
C(48)-C(43)-C(42)	118.2(6)	O(901)-C(902)-H(90C)	109.5
C(43)-C(44)-C(45)	123.8(6)	H(90A)-C(902)-H(90C)	109.5
C(43)-C(44)-H(44)	118.1	H(90B)-C(902)-H(90C)	109.5
C(45)-C(44)-H(44)	118.1	C(462)-O(464)-C(465)	119.0(8)
C(44)-C(45)-C(46)	116.4(6)	C(800)-O(801)-C(802)	115.1(5)
C(44)-C(45)-C(45)#1	124.3(4)	C(900)-O(901)-C(902)	114.0(6)
C(46)-C(45)-C(45)#1	119.3(4)	C(1)-O(11A)-C(12A)	115.4(5)
C(47)-C(46)-C(45)	119.8(7)	O(11A)-C(12A)-C(13A)	106.1(5)
C(47)-C(46)-C(461)	120.5(6)	O(11A)-C(12A)-H(12A)	110.5
C(45)-C(46)-C(461)	119.7(6)	C(13A)-C(12A)-H(12A)	110.5
C(46)-C(47)-C(48)	123.5(7)	O(11A)-C(12A)-H(12B)	110.5
C(46)-C(47)-H(47)	118.3	C(13A)-C(12A)-H(12B)	110.5
C(48)-C(47)-H(47)	118.3	H(12A)-C(12A)-H(12B)	108.7
C(47)-C(48)-C(43)	117.1(6)	C(12A)-C(13A)-C(14A)	110.8(6)
C(47)-C(48)-C(49)	121.3(6)	C(12A)-C(13A)-H(13A)	109.5
C(43)-C(48)-C(49)	121.6(6)	C(14A)-C(13A)-H(13A)	109.5
C(54)-C(49)-C(50)	119.9(6)	C(12A)-C(13A)-H(13B)	109.5
C(54)-C(49)-C(48)	119.6(6)	C(14A)-C(13A)-H(13B)	109.5
C(50)-C(49)-C(48)	120.5(6)	H(13A)-C(13A)-H(13B)	108.1
C(51)-C(50)-C(49)	121.0(7)	C(15A)-C(14A)-C(13A)	114.2(6)
C(51)-C(50)-H(50)	119.5	C(15A)-C(14A)-H(14A)	108.7
C(49)-C(50)-H(50)	119.5	C(13A)-C(14A)-H(14A)	108.7
C(50)-C(51)-O(111)	125.2(7)	C(15A)-C(14A)-H(14B)	108.7
C(50)-C(51)-C(52)	119.8(7)	C(13A)-C(14A)-H(14B)	108.7
O(111)-C(51)-C(52)	115.0(6)	H(14A)-C(14A)-H(14B)	107.6
O(121)-C(52)-C(53)	126.4(7)	C(14A)-C(15A)-C(16A)	115.7(7)
O(121)-C(52)-C(51)	114.2(7)	C(14A)-C(15A)-H(15A)	108.4
C(53)-C(52)-C(51)	119.4(6)	C(16A)-C(15A)-H(15A)	108.4

C(52)-C(53)-C(54)	123.0(7)	C(14A)-C(15A)-H(15B)	108.3
C(52)-C(53)-H(53)	118.5	C(16A)-C(15A)-H(15B)	108.4
C(54)-C(53)-H(53)	118.5	H(15A)-C(15A)-H(15B)	107.4
C(49)-C(54)-C(53)	116.9(7)	C(15A)-C(16A)-C(17A)	113.3(7)
C(49)-C(54)-C(55)	120.0(6)	C(15A)-C(16A)-H(16A)	108.9
C(53)-C(54)-C(55)	123.0(7)	C(17A)-C(16A)-H(16A)	108.9
C(56)-C(55)-C(42)	116.9(6)	C(15A)-C(16A)-H(16B)	108.9
C(56)-C(55)-C(54)	122.0(6)	C(17A)-C(16A)-H(16B)	108.9
C(42)-C(55)-C(54)	121.0(6)	H(16A)-C(16A)-H(16B)	107.7
C(39)-C(56)-C(55)	124.1(6)	C(16A)-C(17A)-H(17A)	109.5
C(39)-C(56)-H(56)	118.0	C(16A)-C(17A)-H(17B)	109.5
C(55)-C(56)-H(56)	117.9	H(17A)-C(17A)-H(17B)	109.5
C(461)#1-C(461)-C(46)	121.0(4)	C(16A)-C(17A)-H(17C)	109.5
H(17A)-C(17A)-H(17C)	109.5	H(36A)-C(36A)-H(36B)	107.2
H(17B)-C(17A)-H(17C)	109.5	C(36A)-C(37A)-H(37A)	109.5
C(2)-O(21A)-C(22A)	116.2(5)	C(36A)-C(37A)-H(37B)	109.5
O(21A)-C(22A)-C(23A)	107.6(6)	H(37A)-C(37A)-H(37B)	109.5
O(21A)-C(22A)-H(22A)	110.2	C(36A)-C(37A)-H(37C)	109.5
C(23A)-C(22A)-H(22A)	110.2	H(37A)-C(37A)-H(37C)	109.5
O(21A)-C(22A)-H(22B)	110.2	H(37B)-C(37A)-H(37C)	109.5
C(23A)-C(22A)-H(22B)	110.2	C(16)-O(41A)-C(42A)	118.4(6)
H(22A)-C(22A)-H(22B)	108.5	O(41A)-C(42A)-C(43A)	107.0(8)
C(24A)-C(23A)-C(22A)	112.2(7)	O(41A)-C(42A)-H(42A)	110.3
C(24A)-C(23A)-H(23A)	109.2	C(43A)-C(42A)-H(42A)	110.3
C(22A)-C(23A)-H(23A)	109.2	O(41A)-C(42A)-H(42B)	110.3
C(24A)-C(23A)-H(23B)	109.2	C(43A)-C(42A)-H(42B)	110.3
C(22A)-C(23A)-H(23B)	109.2	H(42A)-C(42A)-H(42B)	108.6
H(23A)-C(23A)-H(23B)	107.9	C(44A)-C(43A)-C(42A)	116.7(10)
C(25A)-C(24A)-C(23A)	117.1(9)	C(44A)-C(43A)-H(43A)	108.1
C(25A)-C(24A)-H(24A)	108.0	C(42A)-C(43A)-H(43A)	108.1
C(23A)-C(24A)-H(24A)	108.0	C(44A)-C(43A)-H(43B)	108.1
C(25A)-C(24A)-H(24B)	108.0	C(42A)-C(43A)-H(43B)	108.1
C(23A)-C(24A)-H(24B)	108.0	H(43A)-C(43A)-H(43B)	107.3
H(24A)-C(24A)-H(24B)	107.3	C(43A)-C(44A)-C(45A)	114.2(12)
C(24A)-C(25A)-C(26A)	107.0(12)	C(43A)-C(44A)-H(44A)	108.7
C(24A)-C(25A)-C(26C)	120.0(9)	C(45A)-C(44A)-H(44A)	108.7
C(26A)-C(25A)-C(26C)	95.9(9)	C(43A)-C(44A)-H(44B)	108.7
C(24A)-C(25A)-H(25A)	110.3	C(45A)-C(44A)-H(44B)	108.7
C(26A)-C(25A)-H(25A)	110.3	H(44A)-C(44A)-H(44B)	107.6
C(26C)-C(25A)-H(25A)	14.9	C(46A)-C(45A)-C(44A)	121.1(14)
C(24A)-C(25A)-H(25B)	110.3	C(46A)-C(45A)-H(45A)	107.0
C(26A)-C(25A)-H(25B)	110.3	C(44A)-C(45A)-H(45A)	107.0
C(26C)-C(25A)-H(25B)	112.0	C(46A)-C(45A)-H(45B)	107.1
H(25A)-C(25A)-H(25B)	108.5	C(44A)-C(45A)-H(45B)	107.1
C(25A)-C(26A)-C(27A)	117.3(13)	H(45A)-C(45A)-H(45B)	106.8
C(25A)-C(26A)-H(26A)	108.0	C(45A)-C(46A)-C(47A)	117.4(14)
C(27A)-C(26A)-H(26A)	108.0	C(45A)-C(46A)-H(46D)	108.0
C(25A)-C(26A)-H(26B)	107.9	C(47A)-C(46A)-H(46D)	108.0
C(27A)-C(26A)-H(26B)	107.9	C(45A)-C(46A)-H(46E)	107.9
H(26A)-C(26A)-H(26B)	107.2	C(47A)-C(46A)-H(46E)	108.0
C(15)-O(31A)-C(32A)	119.3(6)	H(46D)-C(46A)-H(46E)	107.2
O(31A)-C(32A)-C(33A)	105.7(7)	C(46A)-C(47A)-H(47A)	109.5
O(31A)-C(32A)-H(32A)	110.6	C(46A)-C(47A)-H(47B)	109.5
C(33A)-C(32A)-H(32A)	110.6	H(47A)-C(47A)-H(47B)	109.5
O(31A)-C(32A)-H(32B)	110.6	C(46A)-C(47A)-H(47C)	109.5
C(33A)-C(32A)-H(32B)	110.6	H(47A)-C(47A)-H(47C)	109.5
H(32A)-C(32A)-H(32B)	108.7	H(47B)-C(47A)-H(47C)	109.5
C(34A)-C(33A)-C(32A)	117.4(7)	C(21)-O(51A)-C(52A)	120.1(7)
C(34A)-C(33A)-H(33A)	108.0	O(51A)-C(52A)-C(53A)	106.6(7)
C(32A)-C(33A)-H(33A)	108.0	O(51A)-C(52A)-H(52A)	110.4
C(34A)-C(33A)-H(33B)	107.9	C(53A)-C(52A)-H(52A)	110.4
C(32A)-C(33A)-H(33B)	108.0	O(51A)-C(52A)-H(52B)	110.4
H(33A)-C(33A)-H(33B)	107.2	C(53A)-C(52A)-H(52B)	110.4
C(35A)-C(34A)-C(33A)	118.8(7)	H(52A)-C(52A)-H(52B)	108.6
C(35A)-C(34A)-H(34A)	107.6	C(54A)-C(53A)-C(52A)	113.7(9)
C(33A)-C(34A)-H(34A)	107.6	C(54A)-C(53A)-H(53A)	108.8
C(35A)-C(34A)-H(34B)	107.6	C(52A)-C(53A)-H(53A)	108.8

C(33A)-C(34A)-H(34B)	107.6	C(54A)-C(53A)-H(53B)	108.8
H(34A)-C(34A)-H(34B)	107.0	C(52A)-C(53A)-H(53B)	108.8
C(34A)-C(35A)-C(36A)	119.0(7)	H(53A)-C(53A)-H(53B)	107.7
C(34A)-C(35A)-H(35A)	107.6	C(53A)-C(54A)-C(55A)	114.8(12)
C(36A)-C(35A)-H(35A)	107.6	C(53A)-C(54A)-C(55B)	115.2(15)
C(34A)-C(35A)-H(35B)	107.6	C(55A)-C(54A)-C(55B)	91.6(17)
C(36A)-C(35A)-H(35B)	107.6	C(53A)-C(54A)-H(54A)	108.5
H(35A)-C(35A)-H(35B)	107.0	C(55A)-C(54A)-H(54A)	108.6
C(35A)-C(36A)-C(37A)	117.5(7)	C(55B)-C(54A)-H(54A)	117.2
C(35A)-C(36A)-H(36A)	107.9	C(53A)-C(54A)-H(54B)	108.6
C(37A)-C(36A)-H(36A)	108.0	C(55A)-C(54A)-H(54B)	108.5
C(35A)-C(36A)-H(36B)	107.9	C(55B)-C(54A)-H(54B)	17.2
C(37A)-C(36A)-H(36B)	107.9	H(54A)-C(54A)-H(54B)	107.5
C(53A)-C(54A)-H(54W)	108.5	C(73A)-C(72A)-H(72A)	110.2
C(55A)-C(54A)-H(54W)	20.4	O(71A)-C(72A)-H(72B)	110.2
C(55B)-C(54A)-H(54W)	111.3	C(73A)-C(72A)-H(72B)	110.2
H(54A)-C(54A)-H(54W)	93.9	H(72A)-C(72A)-H(72B)	108.5
H(54B)-C(54A)-H(54W)	127.8	C(74A)-C(73A)-C(72A)	115.4(7)
C(53A)-C(54A)-H(54Z)	108.1	C(74A)-C(73A)-H(73A)	108.4
C(55A)-C(54A)-H(54Z)	119.9	C(72A)-C(73A)-H(73A)	108.4
C(55B)-C(54A)-H(54Z)	106.2	C(74A)-C(73A)-H(73B)	108.4
H(54A)-C(54A)-H(54Z)	14.3	C(72A)-C(73A)-H(73B)	108.4
H(54B)-C(54A)-H(54Z)	94.6	H(73A)-C(73A)-H(73B)	107.5
H(54W)-C(54A)-H(54Z)	107.1	C(75A)-C(74A)-C(73A)	121.6(10)
C(56A)-C(55A)-C(54A)	118.1(16)	C(75A)-C(74A)-H(74A)	106.9
C(56A)-C(55A)-H(54W)	122.9	C(73A)-C(74A)-H(74A)	106.9
C(54A)-C(55A)-H(54W)	31.1	C(75A)-C(74A)-H(74B)	106.9
C(56A)-C(55A)-H(55A)	107.8	C(73A)-C(74A)-H(74B)	106.9
C(54A)-C(55A)-H(55A)	107.8	H(74A)-C(74A)-H(74B)	106.7
H(54W)-C(55A)-H(55A)	77.6	C(74A)-C(75A)-C(76A)	123.1(13)
C(56A)-C(55A)-H(55B)	107.8	C(74A)-C(75A)-H(75A)	106.6
C(54A)-C(55A)-H(55B)	107.8	C(76A)-C(75A)-H(75A)	106.6
H(54W)-C(55A)-H(55B)	125.2	C(74A)-C(75A)-H(75B)	106.5
H(55A)-C(55A)-H(55B)	107.1	C(76A)-C(75A)-H(75B)	106.5
C(55A)-C(56A)-C(57A)	118.6(17)	H(75A)-C(75A)-H(75B)	106.5
C(55A)-C(56A)-H(56A)	107.7	C(75A)-C(76A)-C(77A)	116.3(16)
C(57A)-C(56A)-H(56A)	107.7	C(75A)-C(76A)-H(76A)	108.2
C(55A)-C(56A)-H(56B)	107.6	C(77A)-C(76A)-H(76A)	108.2
C(57A)-C(56A)-H(56B)	107.7	C(75A)-C(76A)-H(76B)	108.2
H(56A)-C(56A)-H(56B)	107.1	C(77A)-C(76A)-H(76B)	108.2
C(22)-O(61A)-C(62A)	118.9(5)	H(76A)-C(76A)-H(76B)	107.4
O(61A)-C(62A)-C(63A)	106.3(6)	C(76A)-C(77A)-H(77A)	109.5
O(61A)-C(62A)-H(62A)	110.5	C(76A)-C(77A)-H(77B)	109.5
C(63A)-C(62A)-H(62A)	110.5	H(77A)-C(77A)-H(77B)	109.5
O(61A)-C(62A)-H(62B)	110.5	C(76A)-C(77A)-H(77C)	109.5
C(63A)-C(62A)-H(62B)	110.5	H(77A)-C(77A)-H(77C)	109.5
H(62A)-C(62A)-H(62B)	108.7	H(77B)-C(77A)-H(77C)	109.5
C(62A)-C(63A)-C(64A)	115.7(7)	C(34)-O(81A)-C(82A)	116.7(5)
C(62A)-C(63A)-H(63A)	108.4	O(81A)-C(82A)-C(83A)	108.3(6)
C(64A)-C(63A)-H(63A)	108.4	O(81A)-C(82A)-H(82A)	110.0
C(62A)-C(63A)-H(63B)	108.4	C(83A)-C(82A)-H(82A)	110.0
C(64A)-C(63A)-H(63B)	108.4	O(81A)-C(82A)-H(82B)	110.0
H(63A)-C(63A)-H(63B)	107.4	C(83A)-C(82A)-H(82B)	110.0
C(63A)-C(64A)-C(65A)	115.5(8)	H(82A)-C(82A)-H(82B)	108.4
C(63A)-C(64A)-H(64A)	108.4	C(82A)-C(83A)-C(84A)	114.1(6)
C(65A)-C(64A)-H(64A)	108.4	C(82A)-C(83A)-H(83A)	108.7
C(63A)-C(64A)-H(64B)	108.4	C(84A)-C(83A)-H(83A)	108.7
C(65A)-C(64A)-H(64B)	108.4	C(82A)-C(83A)-H(83B)	108.7
H(64A)-C(64A)-H(64B)	107.5	C(84A)-C(83A)-H(83B)	108.7
C(66A)-C(65A)-C(64A)	115.9(8)	H(83A)-C(83A)-H(83B)	107.6
C(66A)-C(65A)-H(65A)	108.3	C(85A)-C(84A)-C(83A)	115.0(10)
C(64A)-C(65A)-H(65A)	108.3	C(85A)-C(84A)-H(84A)	108.5
C(66A)-C(65A)-H(65B)	108.3	C(83A)-C(84A)-H(84A)	108.5
C(64A)-C(65A)-H(65B)	108.3	C(85A)-C(84A)-H(84B)	108.5
H(65A)-C(65A)-H(65B)	107.4	C(83A)-C(84A)-H(84B)	108.5
C(65A)-C(66A)-C(67A)	112.0(10)	H(84A)-C(84A)-H(84B)	107.5
C(65A)-C(66A)-H(66A)	109.2	C(86B)-C(85A)-C(84A)	152.2(19)

C(67A)-C(66A)-H(66A)	109.3	C(86B)-C(85A)-C(86A)	77.4(17)
C(65A)-C(66A)-H(66B)	109.2	C(84A)-C(85A)-C(86A)	117.4(13)
C(67A)-C(66A)-H(66B)	109.2	C(86B)-C(85A)-H(85A)	44.4
H(66A)-C(66A)-H(66B)	107.9	C(84A)-C(85A)-H(85A)	108.0
C(66A)-C(67A)-H(67A)	109.5	C(86A)-C(85A)-H(85A)	108.0
C(66A)-C(67A)-H(67B)	109.4	C(86B)-C(85A)-H(85B)	87.4
H(67A)-C(67A)-H(67B)	109.5	C(84A)-C(85A)-H(85B)	107.9
C(66A)-C(67A)-H(67C)	109.5	C(86A)-C(85A)-H(85B)	107.9
H(67A)-C(67A)-H(67C)	109.5	H(85A)-C(85A)-H(85B)	107.2
H(67B)-C(67A)-H(67C)	109.5	C(86B)-C(85A)-H(85Y)	98.6
C(33)-O(71A)-C(72A)	118.3(5)	C(84A)-C(85A)-H(85Y)	98.5
O(71A)-C(72A)-C(73A)	107.4(6)	C(86A)-C(85A)-H(85Y)	21.3
O(71A)-C(72A)-H(72A)	110.2	H(85A)-C(85A)-H(85Y)	126.2
H(85B)-C(85A)-H(85Y)	107.7	C(40)-O(101)-C(102)	118.5(5)
C(86B)-C(85A)-H(85Z)	97.5	O(101)-C(102)-C(103)	107.1(6)
C(84A)-C(85A)-H(85Z)	99.4	O(101)-C(102)-H(10A)	110.3
C(86A)-C(85A)-H(85Z)	108.1	C(103)-C(102)-H(10A)	110.3
H(85A)-C(85A)-H(85Z)	116.3	O(101)-C(102)-H(10B)	110.3
H(85B)-C(85A)-H(85Z)	10.4	C(103)-C(102)-H(10B)	110.3
H(85Y)-C(85A)-H(85Z)	103.9	H(10A)-C(102)-H(10B)	108.6
C(85A)-C(86A)-C(87A)	122.2(14)	C(104)-C(103)-C(102)	117.5(7)
C(85A)-C(86A)-H(85Y)	31.7	C(104)-C(103)-H(10C)	107.9
C(87A)-C(86A)-H(85Y)	110.3	C(102)-C(103)-H(10C)	107.9
C(85A)-C(86A)-H(86A)	106.8	C(104)-C(103)-H(10D)	107.9
C(87A)-C(86A)-H(86A)	106.8	C(102)-C(103)-H(10D)	107.9
H(85Y)-C(86A)-H(86A)	136.2	H(10C)-C(103)-H(10D)	107.2
C(85A)-C(86A)-H(86B)	106.8	C(103)-C(104)-C(105)	114.1(7)
C(87A)-C(86A)-H(86B)	106.8	C(103)-C(104)-H(10E)	108.7
H(85Y)-C(86A)-H(86B)	84.4	C(105)-C(104)-H(10E)	108.7
H(86A)-C(86A)-H(86B)	106.6	C(103)-C(104)-H(10F)	108.7
C(39)-O(91A)-C(92A)	117.1(3)	C(105)-C(104)-H(10F)	108.7
O(91A)-C(92A)-C(93A)	108.0(3)	H(10E)-C(104)-H(10F)	107.6
O(91A)-C(92A)-H(92A)	110.1	C(106)-C(105)-C(104)	114.5(8)
C(93A)-C(92A)-H(92A)	110.1	C(106)-C(105)-H(10G)	108.7
O(91A)-C(92A)-H(92B)	110.1	C(104)-C(105)-H(10G)	108.6
C(93A)-C(92A)-H(92B)	110.1	C(106)-C(105)-H(10H)	108.6
H(92A)-C(92A)-H(92B)	108.4	C(104)-C(105)-H(10H)	108.6
C(94A)-C(93A)-C(92A)	115.8(8)	H(10G)-C(105)-H(10H)	107.6
C(94A)-C(93A)-C(94B)	99.0(11)	C(105)-C(106)-C(107)	116.0(11)
C(92A)-C(93A)-C(94B)	116.5(10)	C(105)-C(106)-H(10I)	108.2
C(94A)-C(93A)-H(93A)	108.3	C(107)-C(106)-H(10I)	108.3
C(92A)-C(93A)-H(93A)	108.3	C(105)-C(106)-H(10J)	108.3
C(94B)-C(93A)-H(93A)	10.0	C(107)-C(106)-H(10J)	108.3
C(94A)-C(93A)-H(93B)	108.3	H(10I)-C(106)-H(10J)	107.4
C(92A)-C(93A)-H(93B)	108.3	C(106)-C(107)-H(10K)	109.5
C(94B)-C(93A)-H(93B)	108.3	C(106)-C(107)-H(10L)	109.4
H(93A)-C(93A)-H(93B)	107.4	H(10K)-C(107)-H(10L)	109.5
C(94A)-C(93A)-H(93Y)	9.2	C(106)-C(107)-H(10M)	109.5
C(92A)-C(93A)-H(93Y)	108.5	H(10K)-C(107)-H(10M)	109.5
C(94B)-C(93A)-H(93Y)	107.7	H(10L)-C(107)-H(10M)	109.5
H(93A)-C(93A)-H(93Y)	116.9	C(51)-O(111)-C(112)	117.0(5)
H(93B)-C(93A)-H(93Y)	107.1	O(111)-C(112)-C(113)	108.0(6)
C(94A)-C(93A)-H(93Z)	108.7	O(111)-C(112)-H(11A)	110.1
C(92A)-C(93A)-H(93Z)	108.2	C(113)-C(112)-H(11A)	110.1
C(94B)-C(93A)-H(93Z)	108.0	O(111)-C(112)-H(11B)	110.1
H(93A)-C(93A)-H(93Z)	107.1	C(113)-C(112)-H(11B)	110.1
H(93B)-C(93A)-H(93Z)	0.4	H(11A)-C(112)-H(11B)	108.4
H(93Y)-C(93A)-H(93Z)	107.5	C(114)-C(113)-C(112)	117.8(8)
C(93A)-C(94A)-C(95A)	112.5(12)	C(114)-C(113)-H(11C)	107.9
C(93A)-C(94A)-H(93Y)	16.5	C(112)-C(113)-H(11C)	107.9
C(95A)-C(94A)-H(93Y)	124.5	C(114)-C(113)-H(11D)	107.9
C(93A)-C(94A)-H(94A)	109.1	C(112)-C(113)-H(11D)	107.9
C(95A)-C(94A)-H(94A)	109.1	H(11C)-C(113)-H(11D)	107.2
H(93Y)-C(94A)-H(94A)	110.8	C(113)-C(114)-C(115)	115.0(12)
C(93A)-C(94A)-H(94B)	109.1	C(113)-C(114)-C(15B)	136.2(18)
C(95A)-C(94A)-H(94B)	109.1	C(115)-C(114)-C(15B)	45.2(18)
H(93Y)-C(94A)-H(94B)	93.4	C(113)-C(114)-H(11E)	108.5

H(94A)-C(94A)-H(94B)	107.8	C(115)-C(114)-H(11E)	108.5
C(96A)-C(95A)-C(94A)	119.2(16)	C(15B)-C(114)-H(11E)	114.9
C(96A)-C(95A)-H(95A)	107.5	C(113)-C(114)-H(11F)	108.5
C(94A)-C(95A)-H(95A)	107.5	C(115)-C(114)-H(11F)	108.5
C(96A)-C(95A)-H(95B)	107.5	C(15B)-C(114)-H(11F)	63.9
C(94A)-C(95A)-H(95B)	107.5	H(11E)-C(114)-H(11F)	107.5
H(95A)-C(95A)-H(95B)	107.0	C(113)-C(114)-H(11Y)	103.8
C(95A)-C(96A)-C(97A)	116.9(18)	C(115)-C(114)-H(11Y)	71.7
C(95A)-C(96A)-H(96A)	108.0	C(15B)-C(114)-H(11Y)	103.2
C(97A)-C(96A)-H(96A)	108.1	H(11E)-C(114)-H(11Y)	44.0
C(95A)-C(96A)-H(96B)	108.1	H(11F)-C(114)-H(11Y)	143.3
C(97A)-C(96A)-H(96B)	108.1	C(113)-C(114)-H(11Z)	104.3
H(96A)-C(96A)-H(96B)	107.3	C(115)-C(114)-H(11Z)	140.2
C(15B)-C(114)-H(11Z)	100.9	C(126)-C(125)-H(12J)	108.8
H(11E)-C(114)-H(11Z)	61.9	H(12I)-C(125)-H(12J)	107.7
H(11F)-C(114)-H(11Z)	49.7	C(125)-C(126)-C(127)	115.4(18)
H(11Y)-C(114)-H(11Z)	105.6	C(125)-C(126)-H(12K)	108.4
C(114)-C(115)-C(116)	114.2(14)	C(127)-C(126)-H(12K)	108.4
C(114)-C(115)-H(11Y)	38.1	C(125)-C(126)-H(12L)	108.5
C(116)-C(115)-H(11Y)	103.2	C(127)-C(126)-H(12L)	108.4
C(114)-C(115)-H(11G)	108.7	H(12K)-C(126)-H(12L)	107.5
C(116)-C(115)-H(11G)	108.7	C(25B)-C(24B)-C(123)	109.8(17)
H(11Y)-C(115)-H(11G)	142.6	C(25B)-C(24B)-H(24C)	109.7
C(114)-C(115)-H(11H)	108.7	C(123)-C(24B)-H(24C)	109.7
C(116)-C(115)-H(11H)	108.8	C(25B)-C(24B)-H(24D)	109.7
H(11Y)-C(115)-H(11H)	79.2	C(123)-C(24B)-H(24D)	109.7
H(11G)-C(115)-H(11H)	107.6	H(24C)-C(24B)-H(24D)	108.2
C(115)-C(116)-C(117)	118.2(17)	C(26B)-C(25B)-C(24B)	116.6(18)
C(115)-C(116)-H(11I)	107.7	C(26B)-C(25B)-H(25Z)	108.1
C(117)-C(116)-H(11I)	107.7	C(24B)-C(25B)-H(25Z)	108.1
C(115)-C(116)-H(11J)	107.8	C(26B)-C(25B)-H(25X)	108.2
C(117)-C(116)-H(11J)	107.8	C(24B)-C(25B)-H(25X)	108.1
H(11I)-C(116)-H(11J)	107.1	H(25Z)-C(25B)-H(25X)	107.3
C(52)-O(121)-C(122)	119.9(6)	C(25B)-C(26B)-C(27B)	113.0(18)
O(121)-C(122)-C(123)	108.6(7)	C(25B)-C(26B)-H(26C)	109.0
O(121)-C(122)-H(12C)	110.0	C(27B)-C(26B)-H(26C)	109.0
C(123)-C(122)-H(12C)	110.0	C(25B)-C(26B)-H(26D)	108.9
O(121)-C(122)-H(12D)	110.0	C(27B)-C(26B)-H(26D)	108.9
C(123)-C(122)-H(12D)	110.0	H(26C)-C(26B)-H(26D)	107.8
H(12C)-C(122)-H(12D)	108.3	C(26B)-C(27B)-H(27D)	109.5
C(124)-C(123)-C(122)	125.3(11)	C(26B)-C(27B)-H(27E)	109.4
C(124)-C(123)-C(24B)	122.0(13)	H(27D)-C(27B)-H(27E)	109.5
C(122)-C(123)-C(24B)	112.3(10)	C(26B)-C(27B)-H(27F)	109.5
C(124)-C(123)-H(12E)	106.0	H(27D)-C(27B)-H(27F)	109.5
C(122)-C(123)-H(12E)	106.0	H(27E)-C(27B)-H(27F)	109.5
C(24B)-C(123)-H(12E)	60.3	C(56B)-C(55B)-C(54A)	134(2)
C(124)-C(123)-H(12F)	106.0	C(56B)-C(55B)-H(55C)	103.7
C(122)-C(123)-H(12F)	106.0	C(54A)-C(55B)-H(55C)	103.7
C(24B)-C(123)-H(12F)	46.3	C(56B)-C(55B)-H(55D)	103.7
H(12E)-C(123)-H(12F)	106.3	C(54A)-C(55B)-H(55D)	103.7
C(124)-C(123)-H(12Y)	61.1	H(55C)-C(55B)-H(55D)	105.3
C(122)-C(123)-H(12Y)	109.4	C(55B)-C(56B)-C(57B)	118(2)
C(24B)-C(123)-H(12Y)	107.9	C(55B)-C(56B)-H(56C)	107.9
H(12E)-C(123)-H(12Y)	53.1	C(57B)-C(56B)-H(56C)	107.9
H(12F)-C(123)-H(12Y)	142.9	C(55B)-C(56B)-H(56D)	107.8
C(124)-C(123)-H(12Z)	46.7	C(57B)-C(56B)-H(56D)	107.9
C(122)-C(123)-H(12Z)	109.4	H(56C)-C(56B)-H(56D)	107.2
C(24B)-C(123)-H(12Z)	110.0	C(56B)-C(57B)-H(57D)	109.5
H(12E)-C(123)-H(12Z)	144.1	C(56B)-C(57B)-H(57E)	109.4
H(12F)-C(123)-H(12Z)	69.7	H(57D)-C(57B)-H(57E)	109.5
H(12Y)-C(123)-H(12Z)	107.9	C(56B)-C(57B)-H(57F)	109.5
C(123)-C(124)-C(125)	122.5(16)	H(57D)-C(57B)-H(57F)	109.5
C(123)-C(124)-H(12Y)	41.5	H(57E)-C(57B)-H(57F)	109.5
C(125)-C(124)-H(12Y)	103.2	C(85A)-C(86B)-C(87B)	133(3)
C(123)-C(124)-H(12Z)	42.8	C(85A)-C(86B)-H(86C)	103.9
C(125)-C(124)-H(12Z)	126.2	C(87B)-C(86B)-H(86C)	103.9
H(12Y)-C(124)-H(12Z)	84.3	C(85A)-C(86B)-H(86D)	103.9

C(123)-C(124)-H(12G)	106.7	C(87B)-C(86B)-H(86D)	104.0
C(125)-C(124)-H(12G)	106.7	H(86C)-C(86B)-H(86D)	105.4
H(12Y)-C(124)-H(12G)	79.6	C(86B)-C(87B)-H(87D)	109.6
H(12Z)-C(124)-H(12G)	126.8	C(86B)-C(87B)-H(87E)	109.3
C(123)-C(124)-H(12H)	106.7	H(87D)-C(87B)-H(87E)	109.5
C(125)-C(124)-H(12H)	106.7	C(86B)-C(87B)-H(87F)	109.5
H(12Y)-C(124)-H(12H)	145.9	H(87D)-C(87B)-H(87F)	109.5
H(12Z)-C(124)-H(12H)	64.9	H(87E)-C(87B)-H(87F)	109.5
H(12G)-C(124)-H(12H)	106.6	C(95B)-C(94B)-C(93A)	120.3(15)
C(124)-C(125)-C(126)	113.9(18)	C(95B)-C(94B)-H(94C)	107.2
C(124)-C(125)-H(12I)	108.8	C(93A)-C(94B)-H(94C)	107.2
C(126)-C(125)-H(12I)	108.7	C(95B)-C(94B)-H(94D)	107.3
C(124)-C(125)-H(12J)	108.8	C(93A)-C(94B)-H(94D)	107.3
H(94C)-C(94B)-H(94D)	106.9	C(15B)-C(16B)-C(17B)	123(2)
C(94B)-C(95B)-C(96B)	118.0(16)	C(15B)-C(16B)-H(16C)	106.6
C(94B)-C(95B)-H(95C)	107.8	C(17B)-C(16B)-H(16C)	106.6
C(96B)-C(95B)-H(95C)	107.8	C(15B)-C(16B)-H(16D)	106.5
C(94B)-C(95B)-H(95D)	107.8	C(17B)-C(16B)-H(16D)	106.5
C(96B)-C(95B)-H(95D)	107.9	H(16C)-C(16B)-H(16D)	106.5
H(95C)-C(95B)-H(95D)	107.2	C(16B)-C(17B)-H(17D)	109.5
C(95B)-C(96B)-C(97B)	119.4(18)	C(16B)-C(17B)-H(17E)	109.5
C(95B)-C(96B)-H(96C)	107.4	H(17D)-C(17B)-H(17E)	109.4
C(97B)-C(96B)-H(96C)	107.5	C(16B)-C(17B)-H(17F)	109.6
C(95B)-C(96B)-H(96D)	107.5	H(17D)-C(17B)-H(17F)	109.4
C(97B)-C(96B)-H(96D)	107.5	H(17E)-C(17B)-H(17F)	109.4
H(96C)-C(96B)-H(96D)	107.0	C(27C)-C(26C)-C(25A)	107.7(4)
C(96B)-C(97B)-H(97D)	109.5	C(27C)-C(26C)-H(26E)	110.2
C(96B)-C(97B)-H(97E)	109.5	C(25A)-C(26C)-H(26E)	110.2
H(97D)-C(97B)-H(97E)	109.5	C(27C)-C(26C)-H(26F)	110.2
C(96B)-C(97B)-H(97F)	109.4	C(25A)-C(26C)-H(26F)	110.2
H(97D)-C(97B)-H(97F)	109.5	H(26E)-C(26C)-H(26F)	108.5
H(97E)-C(97B)-H(97F)	109.5	C(26C)-C(27C)-H(27G)	111.1
C(16B)-C(15B)-C(114)	134(3)	C(26C)-C(27C)-H(27H)	111.1
C(16B)-C(15B)-H(15C)	103.6	H(27G)-C(27C)-H(27H)	107.8
C(114)-C(15B)-H(15C)	103.7	C(26C)-C(27C)-H(27I)	111.1
C(16B)-C(15B)-H(15D)	103.7	H(27G)-C(27C)-H(27I)	107.8
C(114)-C(15B)-H(15D)	103.7	H(27H)-C(27C)-H(27I)	107.8
H(15C)-C(15B)-H(15D)	105.3		

### Ángulos de torsión (°) del compuesto 276b:

C(38)-C(1)-C(2)-O(21A)	-176.8(6)	C(12)-C(13)-C(14)-C(15)	-179.9(6)
O(11A)-C(1)-C(2)-O(21A)	2.5(9)	C(13)-C(14)-C(15)-C(16)	-1.7(11)
C(38)-C(1)-C(2)-C(3)	3.2(10)	C(13)-C(14)-C(15)-O(31A)	-178.8(6)
O(11A)-C(1)-C(2)-C(3)	-177.5(5)	O(31A)-C(15)-C(16)-C(17)	178.6(7)
O(21A)-C(2)-C(3)-C(4)	176.4(6)	C(14)-C(15)-C(16)-C(17)	1.4(12)
C(1)-C(2)-C(3)-C(4)	-3.6(10)	O(31A)-C(15)-C(16)-O(41A)	-0.6(11)
C(2)-C(3)-C(4)-C(37)	2.4(10)	C(14)-C(15)-C(16)-O(41A)	-177.9(6)
C(2)-C(3)-C(4)-C(5)	-178.3(6)	O(41A)-C(16)-C(17)-C(18)	178.8(7)
C(3)-C(4)-C(5)-C(6)	1.1(9)	C(15)-C(16)-C(17)-C(18)	-0.4(12)
C(37)-C(4)-C(5)-C(6)	-179.5(6)	C(14)-C(13)-C(18)-C(17)	0.1(11)
C(3)-C(4)-C(5)-C(30)	-179.1(5)	C(12)-C(13)-C(18)-C(17)	-179.1(6)
C(37)-C(4)-C(5)-C(30)	0.2(9)	C(14)-C(13)-C(18)-C(19)	176.3(6)
C(30)-C(5)-C(6)-C(7)	2.3(9)	C(12)-C(13)-C(18)-C(19)	-2.8(10)
C(4)-C(5)-C(6)-C(7)	-177.9(5)	C(16)-C(17)-C(18)-C(13)	-0.4(12)
C(5)-C(6)-C(7)-C(28)	0.0(9)	C(16)-C(17)-C(18)-C(19)	-176.5(7)
C(5)-C(6)-C(7)-C(8)	179.6(6)	C(13)-C(18)-C(19)-C(24)	-0.8(10)
C(6)-C(7)-C(8)-C(9)	-175.5(5)	C(17)-C(18)-C(19)-C(24)	175.4(6)
C(28)-C(7)-C(8)-C(9)	4.2(9)	C(13)-C(18)-C(19)-C(20)	-179.6(6)
C(6)-C(7)-C(8)-C(800)	6.7(8)	C(17)-C(18)-C(19)-C(20)	-3.4(11)
C(28)-C(7)-C(8)-C(800)	-173.7(5)	C(24)-C(19)-C(20)-C(21)	-3.5(11)
C(7)-C(8)-C(9)-C(10)	-6.3(9)	C(18)-C(19)-C(20)-C(21)	175.3(7)
C(800)-C(8)-C(9)-C(10)	171.4(6)	C(19)-C(20)-C(21)-O(51A)	179.4(7)



C(7)-C(8)-C(9)-C(900)	172.9(5)	C(19)-C(20)-C(21)-C(22)	0.6(12)
C(800)-C(8)-C(9)-C(900)	-9.4(9)	O(51A)-C(21)-C(22)-C(23)	-178.3(7)
C(8)-C(9)-C(10)-C(11)	-175.6(6)	C(20)-C(21)-C(22)-C(23)	0.6(12)
C(900)-C(9)-C(10)-C(11)	5.3(10)	O(51A)-C(21)-C(22)-O(61A)	3.4(10)
C(8)-C(9)-C(10)-C(27)	3.7(9)	C(20)-C(21)-C(22)-O(61A)	-177.7(7)
C(900)-C(9)-C(10)-C(27)	-175.4(5)	O(61A)-C(22)-C(23)-C(24)	179.2(6)
C(9)-C(10)-C(11)-C(12)	178.7(6)	C(21)-C(22)-C(23)-C(24)	1.1(11)
C(27)-C(10)-C(11)-C(12)	-0.7(9)	C(20)-C(19)-C(24)-C(23)	5.1(10)
C(10)-C(11)-C(12)-C(25)	0.2(10)	C(18)-C(19)-C(24)-C(23)	-173.7(6)
C(10)-C(11)-C(12)-C(13)	179.8(6)	C(20)-C(19)-C(24)-C(25)	-178.1(6)
C(11)-C(12)-C(13)-C(18)	-175.6(6)	C(18)-C(19)-C(24)-C(25)	3.2(10)
C(25)-C(12)-C(13)-C(18)	4.1(10)	C(22)-C(23)-C(24)-C(19)	-4.0(10)
C(11)-C(12)-C(13)-C(14)	5.3(10)	C(22)-C(23)-C(24)-C(25)	179.2(6)
C(25)-C(12)-C(13)-C(14)	-175.1(6)	C(11)-C(12)-C(25)-C(26)	0.4(9)
C(18)-C(13)-C(14)-C(15)	0.9(10)	C(13)-C(12)-C(25)-C(26)	-179.3(5)
C(11)-C(12)-C(25)-C(24)	178.0(6)	C(39)-C(40)-C(41)-C(42)	0.6(9)
C(13)-C(12)-C(25)-C(24)	-1.7(9)	C(40)-C(41)-C(42)-C(55)	-2.6(9)
C(19)-C(24)-C(25)-C(26)	175.5(6)	C(40)-C(41)-C(42)-C(43)	177.0(6)
C(23)-C(24)-C(25)-C(26)	-7.7(10)	C(41)-C(42)-C(43)-C(44)	-4.8(9)
C(19)-C(24)-C(25)-C(12)	-1.9(9)	C(55)-C(42)-C(43)-C(44)	174.8(5)
C(23)-C(24)-C(25)-C(12)	174.9(6)	C(41)-C(42)-C(43)-C(48)	174.6(5)
C(12)-C(25)-C(26)-C(27)	-0.4(9)	C(55)-C(42)-C(43)-C(48)	-5.8(9)
C(24)-C(25)-C(26)-C(27)	-177.9(6)	C(48)-C(43)-C(44)-C(45)	1.2(10)
C(25)-C(26)-C(27)-C(28)	-179.9(6)	C(42)-C(43)-C(44)-C(45)	-179.4(5)
C(25)-C(26)-C(27)-C(10)	0.0(9)	C(43)-C(44)-C(45)-C(46)	-0.6(9)
C(11)-C(10)-C(27)-C(26)	0.6(9)	C(43)-C(44)-C(45)-C(45)#1	-179.4(7)
C(9)-C(10)-C(27)-C(26)	-178.8(5)	C(44)-C(45)-C(46)-C(47)	-0.4(9)
C(11)-C(10)-C(27)-C(28)	-179.6(5)	C(45)#1-C(45)-C(46)-C(47)	178.4(6)
C(9)-C(10)-C(27)-C(28)	1.0(9)	C(44)-C(45)-C(46)-C(461)	178.0(6)
C(6)-C(7)-C(28)-C(29)	-2.6(8)	C(45)#1-C(45)-C(46)-C(461)	-3.2(10)
C(8)-C(7)-C(28)-C(29)	177.7(5)	C(45)-C(46)-C(47)-C(48)	0.8(10)
C(6)-C(7)-C(28)-C(27)	-179.7(5)	C(461)-C(46)-C(47)-C(48)	-177.5(6)
C(8)-C(7)-C(28)-C(27)	0.7(9)	C(46)-C(47)-C(48)-C(43)	-0.3(10)
C(26)-C(27)-C(28)-C(29)	-0.1(9)	C(46)-C(47)-C(48)-C(49)	177.8(6)
C(10)-C(27)-C(28)-C(29)	-179.9(5)	C(44)-C(43)-C(48)-C(47)	-0.7(9)
C(26)-C(27)-C(28)-C(7)	176.7(5)	C(42)-C(43)-C(48)-C(47)	179.9(5)
C(10)-C(27)-C(28)-C(7)	-3.1(8)	C(44)-C(43)-C(48)-C(49)	-178.8(5)
C(7)-C(28)-C(29)-C(30)	3.1(9)	C(42)-C(43)-C(48)-C(49)	1.9(9)
C(27)-C(28)-C(29)-C(30)	180.0(5)	C(47)-C(48)-C(49)-C(54)	-175.0(5)
C(28)-C(29)-C(30)-C(5)	-0.8(9)	C(43)-C(48)-C(49)-C(54)	3.0(9)
C(28)-C(29)-C(30)-C(31)	-179.9(5)	C(47)-C(48)-C(49)-C(50)	4.1(9)
C(6)-C(5)-C(30)-C(29)	-1.9(9)	C(43)-C(48)-C(49)-C(50)	-177.9(5)
C(4)-C(5)-C(30)-C(29)	178.4(5)	C(54)-C(49)-C(50)-C(51)	0.5(9)
C(6)-C(5)-C(30)-C(31)	177.2(5)	C(48)-C(49)-C(50)-C(51)	-178.6(6)
C(4)-C(5)-C(30)-C(31)	-2.5(9)	C(49)-C(50)-C(51)-O(111)	-178.9(5)
C(29)-C(30)-C(31)-C(32)	2.8(9)	C(49)-C(50)-C(51)-C(52)	0.6(10)
C(5)-C(30)-C(31)-C(32)	-176.3(5)	C(50)-C(51)-C(52)-O(121)	179.1(6)
C(29)-C(30)-C(31)-C(36)	-178.9(5)	O(111)-C(51)-C(52)-O(121)	-1.4(9)
C(5)-C(30)-C(31)-C(36)	2.0(9)	C(50)-C(51)-C(52)-C(53)	-1.6(10)
C(36)-C(31)-C(32)-C(33)	-0.2(9)	O(111)-C(51)-C(52)-C(53)	177.9(6)
C(30)-C(31)-C(32)-C(33)	178.1(6)	O(121)-C(52)-C(53)-C(54)	-179.4(6)
C(31)-C(32)-C(33)-O(71A)	-178.7(6)	C(51)-C(52)-C(53)-C(54)	1.4(10)
C(31)-C(32)-C(33)-C(34)	-0.7(10)	C(50)-C(49)-C(54)-C(53)	-0.7(9)
C(32)-C(33)-C(34)-C(35)	1.4(10)	C(48)-C(49)-C(54)-C(53)	178.4(5)
O(71A)-C(33)-C(34)-C(35)	179.5(5)	C(50)-C(49)-C(54)-C(55)	177.1(5)
C(32)-C(33)-C(34)-O(81A)	-176.7(5)	C(48)-C(49)-C(54)-C(55)	-3.8(9)
O(71A)-C(33)-C(34)-O(81A)	1.5(8)	C(52)-C(53)-C(54)-C(49)	-0.3(10)
O(81A)-C(34)-C(35)-C(36)	176.8(6)	C(52)-C(53)-C(54)-C(55)	-178.0(6)
C(33)-C(34)-C(35)-C(36)	-1.0(10)	C(41)-C(42)-C(55)-C(56)	2.3(9)
C(34)-C(35)-C(36)-C(37)	-178.7(6)	C(43)-C(42)-C(55)-C(56)	-177.3(5)
C(34)-C(35)-C(36)-C(31)	0.1(9)	C(41)-C(42)-C(55)-C(54)	-175.3(5)
C(32)-C(31)-C(36)-C(35)	0.6(8)	C(43)-C(42)-C(55)-C(54)	5.1(9)
C(30)-C(31)-C(36)-C(35)	-177.8(5)	C(49)-C(54)-C(55)-C(56)	-177.7(5)
C(32)-C(31)-C(36)-C(37)	179.3(5)	C(53)-C(54)-C(55)-C(56)	0.0(9)
C(30)-C(31)-C(36)-C(37)	0.9(9)	C(49)-C(54)-C(55)-C(42)	-0.3(9)
C(3)-C(4)-C(37)-C(38)	-0.7(9)	C(53)-C(54)-C(55)-C(42)	177.4(6)
C(5)-C(4)-C(37)-C(38)	-180.0(5)	O(91A)-C(39)-C(56)-C(55)	177.9(5)

C(3)-C(4)-C(37)-C(36)	-177.9(5)	C(40)-C(39)-C(56)-C(55)	-1.9(10)
C(5)-C(4)-C(37)-C(36)	2.8(9)	C(42)-C(55)-C(56)-C(39)	-0.1(9)
C(35)-C(36)-C(37)-C(38)	-1.7(9)	C(54)-C(55)-C(56)-C(39)	177.5(6)
C(31)-C(36)-C(37)-C(38)	179.6(5)	C(47)-C(46)-C(461)-C(461)#1	-179.9(7)
C(35)-C(36)-C(37)-C(4)	175.4(6)	C(45)-C(46)-C(461)-C(461)#1	1.7(12)
C(31)-C(36)-C(37)-C(4)	-3.3(9)	C(47)-C(46)-C(461)-C(462)	-2.6(10)
O(11A)-C(1)-C(38)-C(37)	179.0(6)	C(45)-C(46)-C(461)-C(462)	179.0(6)
C(2)-C(1)-C(38)-C(37)	-1.8(10)	C(461)#1-C(461)-C(462)-O(463)	87.6(14)
C(4)-C(37)-C(38)-C(1)	0.5(9)	C(46)-C(461)-C(462)-O(463)	-89.7(14)
C(36)-C(37)-C(38)-C(1)	177.6(6)	C(461)#1-C(461)-C(462)-O(464)	-113.3(10)
C(56)-C(39)-C(40)-C(41)	1.6(9)	C(46)-C(461)-C(462)-O(464)	69.4(9)
O(91A)-C(39)-C(40)-C(41)	-178.2(5)	C(9)-C(8)-C(800)-O(803)	-83.8(9)
C(56)-C(39)-C(40)-O(101)	-179.0(5)	C(7)-C(8)-C(800)-O(803)	94.0(7)
O(91A)-C(39)-C(40)-O(101)	1.2(8)	C(9)-C(8)-C(800)-O(801)	102.5(7)
O(101)-C(40)-C(41)-C(42)	-178.7(5)	C(7)-C(8)-C(800)-O(801)	-79.7(7)
C(8)-C(9)-C(900)-O(903)	-8.8(9)	C(74A)-C(75A)-C(76A)-C(77A)	96(2)
C(10)-C(9)-C(900)-O(903)	170.3(6)	C(35)-C(34)-O(81A)-C(82A)	-3.3(9)
C(8)-C(9)-C(900)-O(901)	170.6(5)	C(33)-C(34)-O(81A)-C(82A)	174.7(5)
C(10)-C(9)-C(900)-O(901)	-10.2(9)	C(34)-O(81A)-C(82A)-C(83A)	180.0(5)
O(463)-C(462)-O(464)-C(465)	-16.3(15)	O(81A)-C(82A)-C(83A)-C(84A)	66.1(9)
C(461)-C(462)-O(464)-C(465)	-177.8(8)	C(82A)-C(83A)-C(84A)-C(85A)	178.6(9)
O(803)-C(800)-O(801)-C(802)	2.5(9)	C(83A)-C(84A)-C(85A)-C(86B)	163(4)
C(8)-C(800)-O(801)-C(802)	176.1(6)	C(83A)-C(84A)-C(85A)-C(86A)	-79.9(17)
O(903)-C(900)-O(901)-C(902)	-3.5(9)	C(86B)-C(85A)-C(86A)-C(87A)	108(2)
C(9)-C(900)-O(901)-C(902)	177.1(5)	C(84A)-C(85A)-C(86A)-C(87A)	-47(3)
C(38)-C(1)-O(11A)-C(12A)	2.6(10)	C(56)-C(39)-O(91A)-C(92A)	-6.0(7)
C(2)-C(1)-O(11A)-C(12A)	-176.6(6)	C(40)-C(39)-O(91A)-C(92A)	173.8(4)
C(1)-O(11A)-C(12A)-C(13A)	-177.5(5)	C(39)-O(91A)-C(92A)-C(93A)	-177.5(4)
O(11A)-C(12A)-C(13A)-C(14A)	-174.2(6)	O(91A)-C(92A)-C(93A)-C(94A)	67.1(11)
C(12A)-C(13A)-C(14A)-C(15A)	-175.2(7)	O(91A)-C(92A)-C(93A)-C(94B)	-177.2(9)
C(13A)-C(14A)-C(15A)-C(16A)	-175.5(7)	C(92A)-C(93A)-C(94A)-C(95A)	-178.1(13)
C(14A)-C(15A)-C(16A)-C(17A)	176.9(8)	C(94B)-C(93A)-C(94A)-C(95A)	56.5(18)
C(3)-C(2)-O(21A)-C(22A)	6.0(10)	C(93A)-C(94A)-C(95A)-C(96A)	-173.2(19)
C(1)-C(2)-O(21A)-C(22A)	-173.9(6)	C(94A)-C(95A)-C(96A)-C(97A)	173(2)
C(2)-O(21A)-C(22A)-C(23A)	-178.9(6)	C(41)-C(40)-O(101)-C(102)	19.2(9)
O(21A)-C(22A)-C(23A)-C(24A)	177.7(7)	C(39)-C(40)-O(101)-C(102)	-160.1(6)
C(22A)-C(23A)-C(24A)-C(25A)	69.4(11)	C(40)-O(101)-C(102)-C(103)	164.0(6)
C(23A)-C(24A)-C(25A)-C(26A)	170.3(9)	O(101)-C(102)-C(103)-C(104)	-58.6(8)
C(23A)-C(24A)-C(25A)-C(26C)	62.8(12)	C(102)-C(103)-C(104)-C(105)	-177.6(7)
C(24A)-C(25A)-C(26A)-C(27A)	68(2)	C(103)-C(104)-C(105)-C(106)	-178.7(9)
C(26C)-C(25A)-C(26A)-C(27A)	-168.6(16)	C(104)-C(105)-C(106)-C(107)	-180.0(10)
C(16)-C(15)-O(31A)-C(32A)	179.9(7)	C(50)-C(51)-O(111)-C(112)	-6.2(10)
C(14)-C(15)-O(31A)-C(32A)	-2.9(11)	C(52)-C(51)-O(111)-C(112)	174.3(6)
C(15)-O(31A)-C(32A)-C(33A)	177.6(6)	C(51)-O(111)-C(112)-C(113)	179.9(6)
O(31A)-C(32A)-C(33A)-C(34A)	-61.5(11)	O(111)-C(112)-C(113)-C(114)	57.0(11)
C(32A)-C(33A)-C(34A)-C(35A)	-171.7(9)	C(112)-C(113)-C(114)-C(115)	175.1(14)
C(33A)-C(34A)-C(35A)-C(36A)	167.9(9)	C(112)-C(113)-C(114)-C(15B)	-135(3)
C(34A)-C(35A)-C(36A)-C(37A)	-177.8(10)	C(113)-C(114)-C(115)-C(116)	-177.5(18)
C(17)-C(16)-O(41A)-C(42A)	5.7(13)	C(15B)-C(114)-C(115)-C(116)	51(3)
C(15)-C(16)-O(41A)-C(42A)	-175.1(8)	C(114)-C(115)-C(116)-C(117)	177(2)
C(16)-O(41A)-C(42A)-C(43A)	-179.5(8)	C(53)-C(52)-O(121)-C(122)	-3.5(11)
O(41A)-C(42A)-C(43A)-C(44A)	-65.3(13)	C(51)-C(52)-O(121)-C(122)	175.7(6)
C(42A)-C(43A)-C(44A)-C(45A)	167.7(11)	C(52)-O(121)-C(122)-C(123)	178.7(7)
C(43A)-C(44A)-C(45A)-C(46A)	109(2)	O(121)-C(122)-C(123)-C(124)	3(2)
C(44A)-C(45A)-C(46A)-C(47A)	-169.4(16)	O(121)-C(122)-C(123)-C(24B)	-169.8(11)
C(20)-C(21)-O(51A)-C(52A)	-2.7(12)	C(122)-C(123)-C(124)-C(125)	166(2)
C(22)-C(21)-O(51A)-C(52A)	176.2(8)	C(24B)-C(123)-C(124)-C(125)	-22(4)
C(21)-O(51A)-C(52A)-C(53A)	178.1(8)	C(123)-C(124)-C(125)-C(126)	-140(3)
O(51A)-C(52A)-C(53A)-C(54A)	-176.1(10)	C(124)-C(125)-C(126)-C(127)	-176(2)
C(52A)-C(53A)-C(54A)-C(55A)	67.0(16)	C(124)-C(123)-C(24B)-C(25B)	9(3)
C(52A)-C(53A)-C(54A)-C(55B)	171.6(19)	C(122)-C(123)-C(24B)-C(25B)	-178.5(16)
C(53A)-C(54A)-C(55A)-C(56A)	176.0(16)	C(123)-C(24B)-C(25B)-C(26B)	-178(2)
C(55B)-C(54A)-C(55A)-C(56A)	57(2)	C(24B)-C(25B)-C(26B)-C(27B)	-174(3)
C(54A)-C(55A)-C(56A)-C(57A)	-177.1(19)	C(53A)-C(54A)-C(55B)-C(56B)	-155(4)
C(23)-C(22)-O(61A)-C(62A)	26.7(11)	C(55A)-C(54A)-C(55B)-C(56B)	-36(4)
C(21)-C(22)-O(61A)-C(62A)	-155.1(7)	C(54A)-C(55B)-C(56B)-C(57B)	163(3)
C(22)-O(61A)-C(62A)-C(63A)	162.4(6)	C(84A)-C(85A)-C(86B)-C(87B)	-163(3)

O(61A)-C(62A)-C(63A)-C(64A)	-57.1(9)	C(86A)-C(85A)-C(86B)-C(87B)	72(4)
C(62A)-C(63A)-C(64A)-C(65A)	175.9(8)	C(94A)-C(93A)-C(94B)-C(95B)	51(2)
C(63A)-C(64A)-C(65A)-C(66A)	-178.3(10)	C(92A)-C(93A)-C(94B)-C(95B)	-74(2)
C(64A)-C(65A)-C(66A)-C(67A)	176.5(11)	C(93A)-C(94B)-C(95B)-C(96B)	173(2)
C(32)-C(33)-O(71A)-C(72A)	14.1(10)	C(94B)-C(95B)-C(96B)-C(97B)	-174(2)
C(34)-C(33)-O(71A)-C(72A)	-163.9(6)	C(113)-C(114)-C(15B)-C(16B)	173(4)
C(33)-O(71A)-C(72A)-C(73A)	168.4(5)	C(115)-C(114)-C(15B)-C(16B)	-107(6)
O(71A)-C(72A)-C(73A)-C(74A)	-63.6(8)	C(114)-C(15B)-C(16B)-C(17B)	164(4)
C(72A)-C(73A)-C(74A)-C(75A)	-152.5(12)	C(24A)-C(25A)-C(26C)-C(27C)	153.5(8)
C(73A)-C(74A)-C(75A)-C(76A)	48(2)	C(26A)-C(25A)-C(26C)-C(27C)	39.9(11)

ANEXO III al estudio de la agregación del compuesto 276b por  $^1\text{H}$ -RMNEstudio de la agregación en  $\text{CDCl}_3$ 

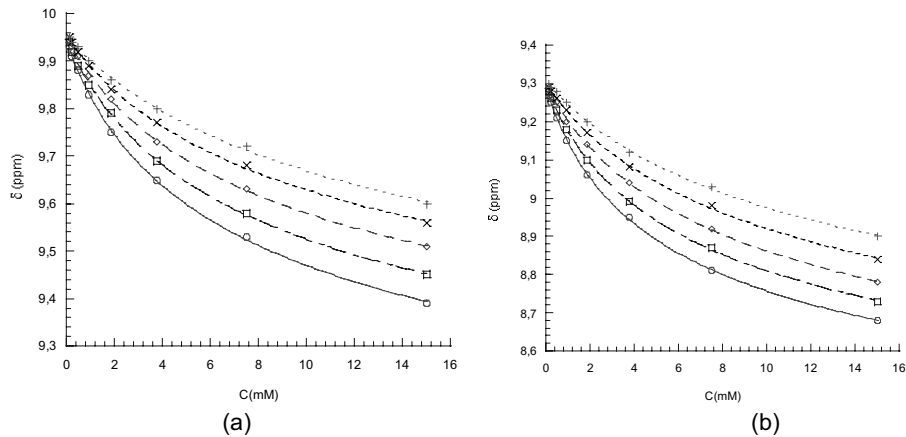
	263	273	283	293	303	T (K)
<b>C (mM)</b>						
15.0	9.390	9.450	9.5100	9.560	9.600	
7.51	9.530	9.580	9.6300	9.680	9.720	
3.76	9.650	9.690	9.7300	9.770	9.800	
1.88	9.750	9.790	9.8200	9.840	9.860	
0.939	9.830	9.850	9.8700	9.890	9.900	
0.470	9.880	9.890	9.9100	9.920	9.930	
0.235	9.910	9.920	9.9300	9.940	9.940	
0.117	9.930	9.940	9.9400	9.950	9.950	

Desplazamientos químicos para el hidrógeno más desapantallado ( $\text{H}_a$ ) del compuesto **276b** en  $\text{CDCl}_3$ .

	263	273	283	293	303	T (K)
<b>C (mM)</b>						
15.0	8.680	8.730	8.780	8.840	8.900	
7.51	8.810	8.870	8.920	8.980	9.030	
3.76	8.950	8.990	9.040	9.080	9.120	
1.88	9.060	9.100	9.140	9.170	9.200	
0.939	9.150	9.180	9.200	9.230	9.250	
0.470	9.210	9.230	9.250	9.260	9.280	
0.235	9.250	9.260	9.270	9.280	9.290	
0.117	9.270	9.280	9.290	9.290	9.300	

Desplazamientos químicos para el hidrógeno  $\text{H}_b$  del compuesto **276b** en  $\text{CDCl}_3$ .

Anexo III-A. Ajuste a un modelo de asociación en dímeros



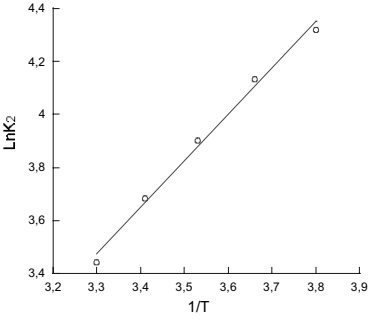
Dependencia del desplazamiento químico con la temperatura para H<sub>a</sub> (a) y para H<sub>b</sub> (b)  
Ajuste a un modelo de dimerización.

T(K)	303K	293K	283K	273K	263K
δ <sub>m</sub> (H <sub>a</sub> )	9,953 ± 0,004	9,955 ± 0,003	9,951 ± 0,002	9,947 ± 0,004	9,943 ± 0,003
δ <sub>d</sub> (H <sub>a</sub> )	8,981 ± 0,0667	9,012 ± 0,040	8,966 ± 0,024	8,905 ± 0,035	8,845 ± 0,026
K <sub>2</sub> (H <sub>a</sub> )	29.2 ± 4.0	40.5 ± 3.7	48.5 ± 2.7	57.2 ± 4.8	66.5 ± 4.1
δ <sub>m</sub> (H <sub>b</sub> )	9,308 ± 0,003	9,299 ± 0,003	9,298 ± 0,003	9,294 ± 0,002	9,290 ± 0,003
δ <sub>d</sub> (H <sub>b</sub> )	8,245 ± 0,048	8,182 ± 0,043	8,160 ± 0,033	8,175 ± 0,018	8,157 ± 0,016
K <sub>2</sub> (H <sub>b</sub> )	33.3 ± 3.1	38.9 ± 3.2	50.5 ± 3.4	67.4 ± 2.9	83.9 ± 3.4

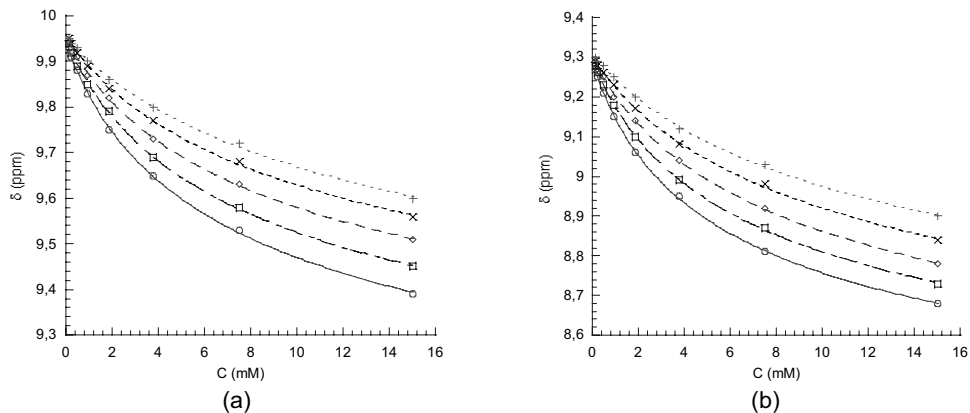
δ<sub>m</sub> = Desplazamientos químicos calculados para los hidrógenos aromáticos del monómero.  
δ<sub>d</sub> = Desplazamientos químicos calculados para los hidrógenos aromáticos del dímero.  
K<sub>2</sub> = Constantes de dimerización (M<sup>-1</sup>) calculados independientemente para los hidrógenos aromáticos H<sub>a</sub> y H<sub>b</sub>.  
K<sub>2</sub> (Av) = Constantes de dimerización promedio (M<sup>-1</sup>)

Datos obtenidos de las constantes de asociación y representación de Van't Hoff:

1/T	K(H <sub>a</sub> )	K(H <sub>b</sub> )	K <sub>2</sub> (Av)	lnK <sub>2</sub>
3.30	29.2	33.3	31.2	3.44
3.41	40.5	38.9	39.7	3.68
3.53	48.5	50.5	49.5	3.90
3.66	57.2	67.4	62.3	4.13
3.80	66.5	83.9	75.2	4.32



Anexo III-B. Ajuste a un modelo de formación de agregados superiores.



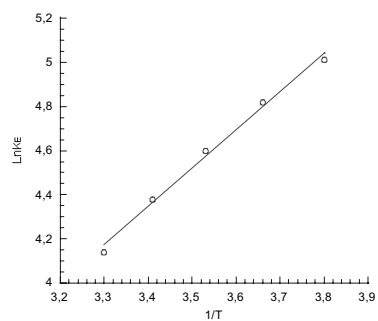
Dependencia del desplazamiento químico con la temperatura para H<sub>a</sub> (a) y para H<sub>b</sub> (b). Ajuste a un modelo de asociación en agregados superiores.

T(K)	303K	293K	283K	273K	263K
δm(Ha)	9,953 ± 0,004	9,955 ± 0,003	9,950 ± 0,002	9,947 ± 0,004	9,943 ± 0,003
δa(HA)	8,010 ± 0,132	8,069 ± 0,078	7,982 ± 0,046	7,863 ± 0,068	7,747 ± 0,050
K <sub>E</sub> (Ha)	58.4 ± 7.9	81.1 ± 7.5	97.0 ± 5.5	114.4 ± 9.5	133.1 ± 8.3
δm(B)	9,308 ± 0,003	9,299 ± 0,003	9,298 ± 0,003	9,294 ± 0,002	9,290 ± 0,003
δa(Hb)	7,182 ± 0,095	7,066 ± 0,084	7,022 ± 0,064	7,056 ± 0,036	7,024 ± 0,031
K <sub>E</sub> (B)	66.5 ± 6.2	77.9 ± 6.4	101 ± 7	135 ± 6	168 ± 7

δm = Desplazamientos químicos calculados para los hidrógenos aromáticos del monómero.  
δa = Desplazamientos químicos calculados para los hidrógenos aromáticos del dímero.  
K<sub>E</sub> = Constantes de asociación en agregados superiores (M<sup>-1</sup>) calculados independientemente para los hidrógenos aromáticos H<sub>a</sub> y H<sub>b</sub>.  
K<sub>E</sub> (Av) = Constantes de asociación en agregados superiores promedio (M<sup>-1</sup>).

Datos obtenidos de las constantes de asociación y representación de Van't Hoff:

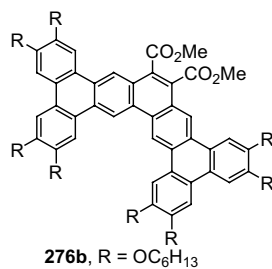
$1/T$	$K(H_a)$	$K(H_b)$	$K_E (Av)$	$\ln K_E$
3.30	58.4	66.5	62.4	4.13
3.41	81.1	77.9	79.5	4.38
3.53	97.0	101	99.0	4.60
3.66	114	135	125	4.83
3.80	133	168	150	5.01



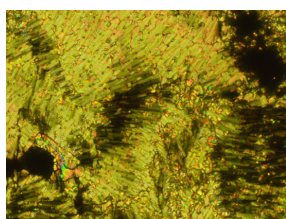


## ANEXO IV del estudio de las propiedades mesomórficas

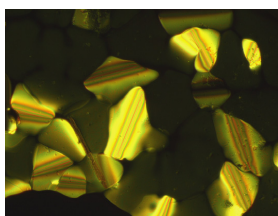
### Anexo IV-A. Estudio del compuesto 276b



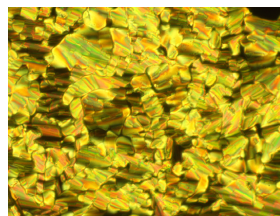
### Microscopía óptica polarizada (POM)



1<sup>er</sup> calentamiento, 155°C

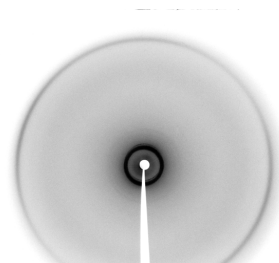
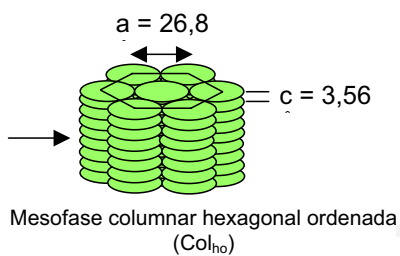
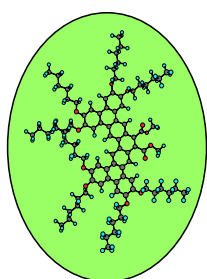


1<sup>er</sup> enfriamiento, 210°C

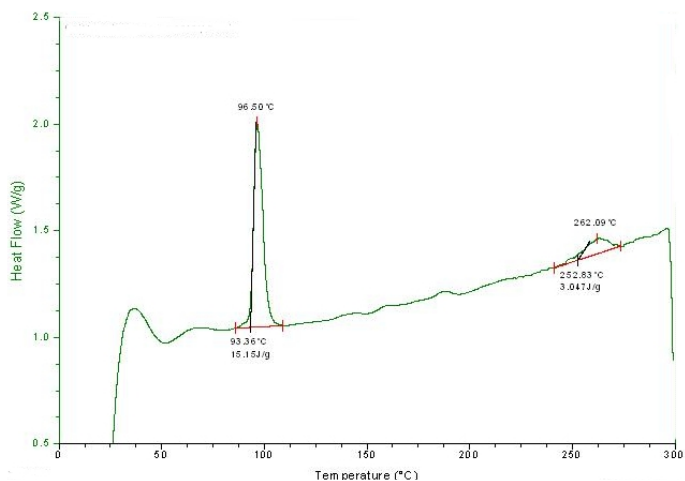


2<sup>o</sup> calentamiento, 220°C

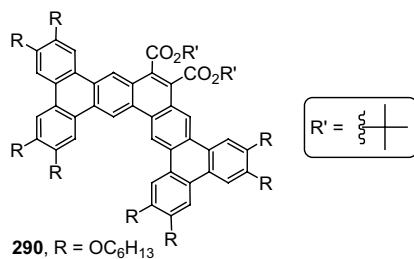
### Difracción de Rayos X (DRX)



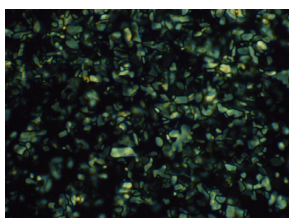
### Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)



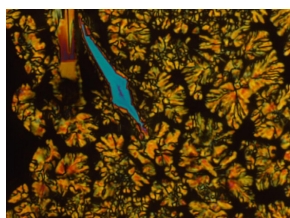
### Anexo IV-B. Estudio del compuesto 290



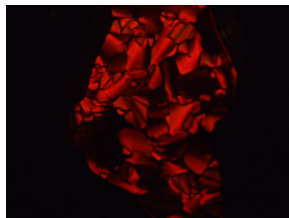
### Microscopía óptica polarizada (POM)



1<sup>er</sup> calentamiento, 181°C

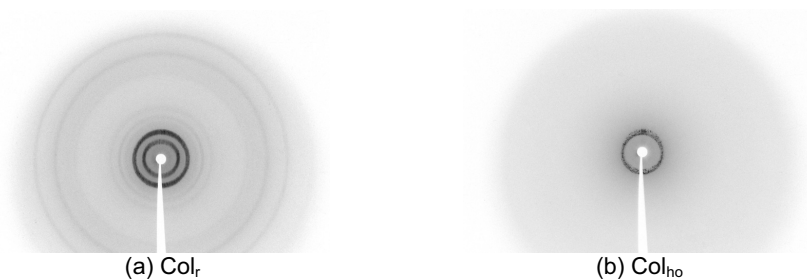


4<sup>o</sup> enfriamiento, 155°C



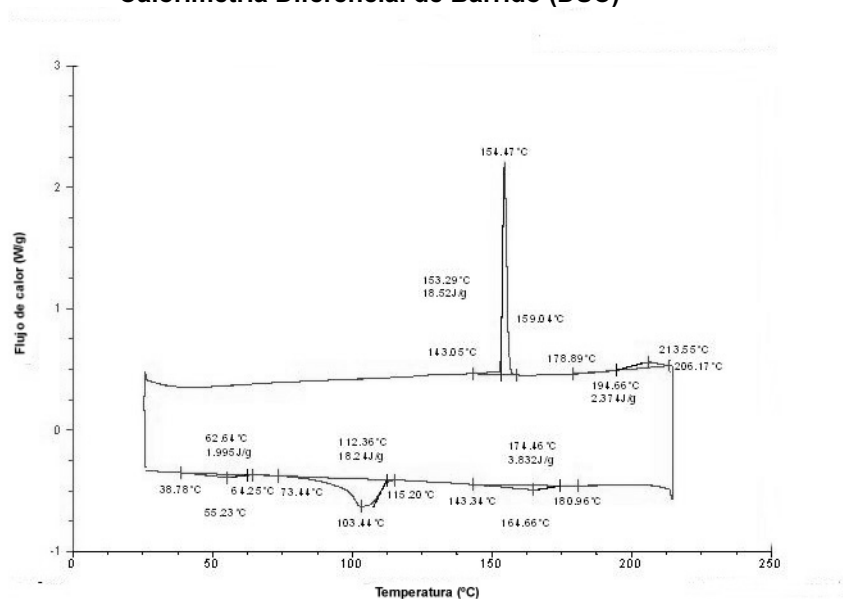
6<sup>o</sup> calentamiento, 242°C

### Difracción de Rayos X (DRX)



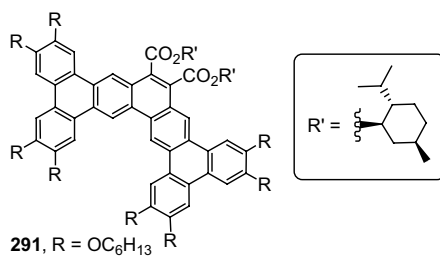
Difractogramas del compuesto **290** correspondientes a la mesofase a 160°C (a) y a la mesofase obtenida tras el paso líquido isotrópico a 120°C (b).

### Calorimetría Diferencial de Barrido (DSC)

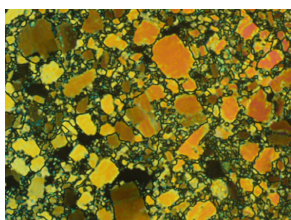
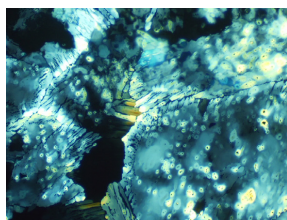
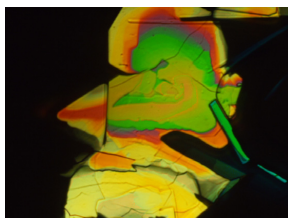
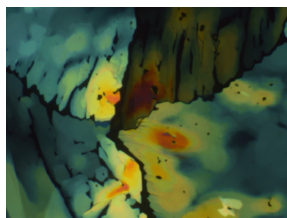


DSC del compuesto **290** durante el primer ciclo de calentamiento-enfriamiento

## Anexo IV-C. Estudio del compuesto 291



## Microscopía óptica polarizada (POM)

1<sup>er</sup> calentamiento, 111°C1<sup>er</sup> enfriamiento, 142°C1<sup>er</sup> enfriamiento, 105°C1<sup>er</sup> enfriamiento, 97°C